



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

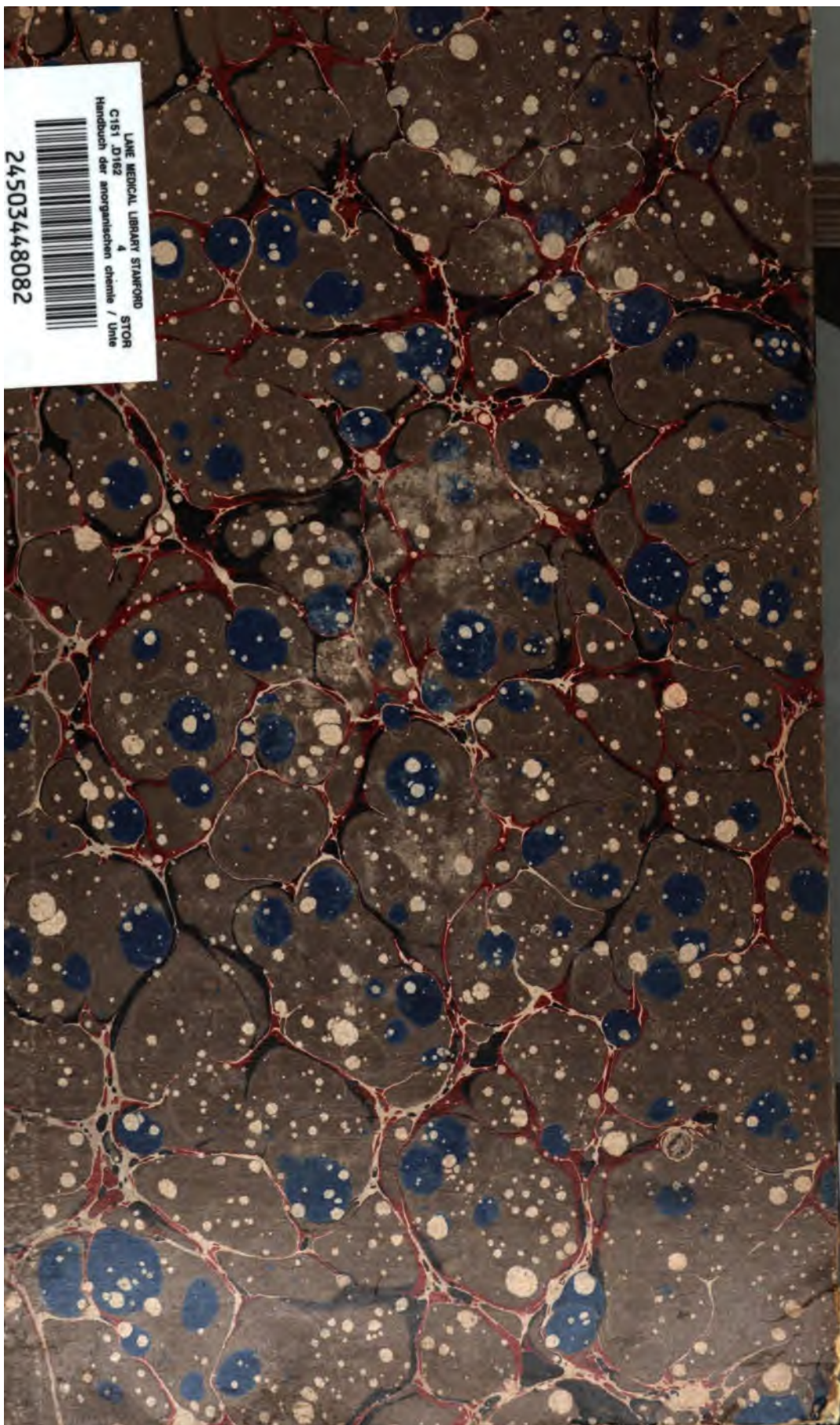
### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>

LANE MEDICAL LIBRARY STANFORD  
C151 D162 4  
Handbuch der anorganischen chemie / Unte



24503448082





**LANE**



**JANE LATHROP STANFORD  
JEWEL FUND**







HANDBUCH  
DER  
ANORGANISCHEN CHEMIE

UNTER MITWIRKUNG

VON

Dr. BENEDICT, Dr. GADEBUSCH, Dr. HAITINGER,  
Dr. LORENZ, Prof. Dr. NERNST, Dr. PHILIPP, Prof. Dr. SCHELLBACH,  
Prof. Dr. VON SOMMARUGA, Dr. STAVENHAGEN, Prof. Dr. ZEISEL

HERAUSGEGEBEN VON

DR. O. DAMMER.

DREI BÄNDE.

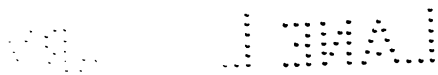
*III. Band.*

---

LAIB LIBRARY

STUTTGART.  
VERLAG VON FERDINAND ENKE.  
1893.





Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

151  
162  
1893  
v.3

## Inhalts-Verzeichniss.

<b>Yttrium</b> . . . . .	Seite 1
Yttriummetall 6. Yttriumwasserstoff 6. Yttriumoxyd 6. Yttriumhydroxyd 7. Yttriumsuperoxyd 7. Yttriumchlorid 7. Yttriumchlorat 7. Yttriumperchlorat 7. Yttriumbromid 7. Yttriumbromat 8. Yttriumjodat 8. Yttriumperjodat 8. Yttriumfluorid 8. Yttriumsulfid 8. Yttriumsulfat 8. Yttriumdithionat 8. Yttriumsulfat 8. Yttriumnitrat 9. Yttriumphosphat 9. Yttriumpyrophosphat 9. Yttriummetaphosphat 9. Yttriumkarbonat 10. Yttriumkaliumeisencyanür 10. Yttriumkobaltocyanür 10. Yttriumplatincyranür 10. Yttriumrhodanür 10. Yttriumsilikat 10. Yttriumchromat 10. Yttriumwolframat 10. $Y_2(4NO_2Pt)_3$ 10. $Y_2(N_2O_4J_2Pt)_3$ 10.	
<b>Cer</b> . . . . .	11
Cermetall 15. Cerwasserstoff 16. Cerooxyd 16. Cerohydroxyd 16. Cerioxyd 17. Cerihydroxyd 17. Cersuperoxyd 17. Cerchlorid 17. Ceriumoxychlorid 18. Cerbromid 18. Cerobromat 18. Cerjodid 18. Cerjodat 19. Cerfluorid 19. Certetrafluorid 19. Cersulfid 19. Cersulfat 19. Cerodithionat 19. Cerosulfat 20. Cerocerisulfat 22. Cersulfat 22. Ceronitrat 22. Cerinitrat 23. Cerohypophosphit 23. Cerophosphat 23. Ceropyrophosphat 24. Cerometaphosphat 24. Ceriorthophosphat 24. Cerkarbit 24. Cerokarbonat 24. Cerikarbonat 24. Cerceyanür 25. Ceroferrocyanür 25. Cerokaliumferrocyanür 25. Ceroferricyanür 25. Ceroplatincyranür 25. Cerorhodanid 25. Cersilicium 25. Cersilikat 25. Ceroluteokobaltsulfat 25. Ceroroseokobaltsulfat 25. Ceromolybdat 25. Cerowolframat 25. Ceroplatinonitrit 26. Ceroplatojodonitrit 26.	
<b>Lanthan</b> . . . . .	27
Lanthanmetall 29. Lanthanwasserstoff 29. Lanthanoxyd 30. Lanthanhydroxyd 30. Lanthanhydroxyd 30. Lanthanhyperoxyd 30. Lanthanchlorid 30. Lanthanhypochlorit 31. Lanthanperchlorat 31. Lanthanbromid 31. Lanthanbromat 31. Lanthanzinkjodid 31. Lanthanjodat 31. Lanthanperjodat 31. Lanthanfluorid 31. Lanthansulfid 31. Lanthansulfat 32. Lanthanhyposulfat 32. Lanthansulfat 32. Lanthannitrat 32. Lanthanphosphit 33. Lanthanorthophosphat 33. Lanthanpyrophosphat 33. Lanthanmetaphosphat 33. Lanthanarsenit 33. Lanthanarsenat 33. Lanthanarbonat 34. Lanthancyanit 34. Lanthanferrokalmeyanit 34. Lanthanrhodanid 34. Lanthanborat 34. Lanthanmanganat 34. Lanthanluteokobaltsulfat 34. Lanthanchromat 34. Lanthanmolybdat 34. Lanthanwolframat 34. Lanthanplatinonitrit 34. Lanthanplatojodonitrit 34.	
<b>Neodym und Praseodym (Didym)</b> . . . . .	35
Didymmetall 33. Didymoxyd 37. Didymhydroxyd 37. Didymperoxyd 37. Didymchlorid 37. Didymhypochlorit 38. Didymperchlorat 38. Didymbromid 38. Didymbromat 38. Didymzinkjodid 38. Didymjodat 38.	

29643



	Seite
Didymperjodat 38. Didymfluorid 38. Didymsulfid 38. Didymsulfat 38. Didymdithionat 38. Didymsulfat 39. Didymnitrat 40. Didymphosphat 40. Didymorthophosphat 40. Didympyrophosphat 40. Didymmetaphosphat 40. Didymarsenit 40. Didymarsenat 40. Didymkarbonat 40. Didymrhodanit 41. Didymplatincyantür 41. Kaliumdidymeisencyantür 41. Didymborat 41. Didymmanganat 41. Didymchromat 41. Didym-molybdat 41. Didymwolframat 41. Didymvanadat 41. $\text{Di}_2(\text{N}_2\text{O}_4\text{J}_2\text{Pt})_3$ 41.	
<b>Neodym</b> . . . . .	41
Neodymoxyd 42.	
<b>Praseodym</b> . . . . .	42
Praseodymoxyd 42. Praseodymioxyd 42.	
<b>Erbium. Holmium. Thulium. Dysprosium</b> . . . . .	43
Erbiumoxyd 44. Erbiumsuperoxyd 44. Erbiumsulfat 44. Erbium-nitrat 44. Erbiumplatincyantür 44.	
<b>Terbium (<math>Z_\alpha Z_\beta Z_\gamma</math>)</b> . . . . .	46
Terbiumoxyd 47. Terbiumhydroxyd 47. Terbiumnitrat 47. Terbium-sulfat 47. Terbiumformiat 47.	
<b>Gadolinium</b> . . . . .	48
Gadoliniumoxyd 48.	
<b>Samarium</b> . . . . .	49
Samariumoxyd 50. Samariumhydroxyd 50. Samariumsuperoxyd 50. Samariumchlorid 50. Samariumbromid 50. Samariumjodat 50. Sama-riumperjodat 50. Samariumfluorid 50. Samariumkaliumferrocyanür 50. Samariumrhodanit 50. Samariumplatincyantür 50. Samariumsulfat 50. Samariumnitrat 51. Samariumphosphat 51. Sama-riumkarbonat 51. Samariumborat 51. Samariumkaliumchromat 51. Samariummolybdat 51. Samariumwolframat 51.	
<b>Decipium</b> . . . . .	52
Decipiumoxyd 52. Decipiumjodat 52. Decipiumsulfat 52. Decipium-formiat 52. Decipiumacetat 52. Decipiumoxalat 52.	
<b>Ytterbium</b> . . . . .	53
Ytterbiumoxyd 54. Ytterbiumhydroxyd 54. Ytterbiumsulfat 54. Ytter-biumnitrat 54.	
<b>Bor</b> . . . . .	55
Borwasserstoff 58. Bortrioxyd 59. Orthoborsäure 60. Metaborsäure 63. Pyroborsäure 63. Borchlorid 64. Boroxychlorid 65. Boroxytrichlorid 65. Bortribromid 66. Bortrijodid 66. Bortrifluorid 66. Borfluorwasser-stoff 67. Fluorborsäure 68. Borsulfid 68. Borschwefelsäure 69. Bor-stickstoff 69. Borphosphorsäure 70. Borokarbid 70. Borkalium 71. Kaliummetaborat 71. Kaliumborfluorid 71. Kaliumfluorborat 71. Na-triumtetraborat 71. Natriummetaborat 73. Natriumorthoborat 73. Natriumborfluorid 74. Natriumfluorborat 74. Lithiumborat 74. Lithium-borfluorid 74. Rubidiumborat 74. Ammoniumborat 74. Ammonium-borfluorid 75. Calciumborat 75. Calciumchloroborat 75. Calcium-borfluorid 75. Strontiumborat 75. Baryumborat 76. Baryumbor-fluorid 76. Berylliumborat 76. Magnesiumborat 76. Magnesiumbor-fluorid 77. Zinkborat 77. Zinkborfluorid 77. Cadmiumborat 77. Bleiborat 77. Bleiborfluorid 77. Kupferborat 77. Kupferbor-fluorid 77. Silberborat 77.	
<b>Aluminium</b> . . . . .	78
Aluminiumoxyd 88. Aluminiumhydroxyde 89. Aluminiumsalze 91. Aluminate 92. Aluminiumchlorid 92. Aluminiumhypochlorit 95. Aluminiumchlorat 95. Aluminiumperchlorat 95. Aluminiumbromid 95. Aluminiumbromat 95. Aluminiumjodid 96. Aluminiumfluorid 96. Aluminiumsulfid 98. Aluminiumsulfat 98. Aluminiumhyposulfat 98.	

gangesquifluorid 258. Manganheptafluorid 258. Mangantetrafluorid 258. Mangansulfür 259.  $Mn_3S_4$  262. Mangandisulfid 262. Manganoxysulfür 262. Manganothiosulfat 262. Manganosulfid 262. Manganodithionat 263. Manganosulfat 263. Manganomanganisulfat 266. Manganisulfat 266. Manganalaunsäure 267. Basisch-schwefelsaures Manganhyperoxyd 267. Mangannitrit 268. Manganonitrat 268. Mangannitrat 269. Manganamidossulfonat 269. Manganosulfatammoniak 269. Phosphormangan 269. Manganohypophosphit 269. Manganophosphit 269. Manganorthophosphat 270. Manganopyrophosphat 271. Manganometaphosphate 272. Manganiorthophosphat 272. Manganipyrophosphat 273. Manganophosphaminat 273. Arsenmangan 273. Manganarsenit 273. Manganarseniat 273. Manganiarseniat 273. Zweifach-Schwefelarsenmangan 273. Manganosulfarsenit 273. Manganosulfarseniat 273. Antimonmangan 274. Manganosantimoniat 274. Manganosulfantimoniat 274. Kohlenstoffmangan 274. Manganokarbonat 274. Manganocyanide und Manganicyanide 275. Manganocyanwasserstoffsäure 276. Manganrhodanid 276. Mangansilikate 276. Manganostannat 277. Kaliummanganomanganite 277. Kaliummanganite 277. Kaliummanganat 278. Kaliumpermanganat 279. Kaliummanganatpermanganat 280. Natriummanganite 281. Natriummanganat 281. Natriumpermanganat 281. Lithiumpermanganat 281. Ammoniumpermanganat 281. Calciummanganite 281. Calciummanganat 282. Calciumpermanganat 282. Strontiummanganite 282. Strontiummanganat 282. Strontiumpermanganat 282. Baryummanganite 283. Baryumpermanganat 283. Magnesiummanganit 283. Magnesiumpermanganat 283. Zinkpermanganat 283. Cadmiummanganat 283. Bleihyperoxydmanganhyperoxyd 283. Bleimanganat 284. Blei permanganat 284. Kupferoxydmanganoxyd 284. Kupferpermanganat 284. Silberoxydulmanganoxyd 284. Silberoxyduloxydmanganoxyd 284. Silbermanganit 284. Silberpermanganat 284. Mercuri permanganat 284. Bormangan 284. Manganoborat 285. Aluminiumpermanganat 285. Manganlegierungen 285.

**Eisen**

287

Metall 289. Eisenwasserstoff 295. Eisenoxydul 295. Eisenhydroxydul 296. Eisenoxyduloxyd 297. Eisenhydroxyduloxyd 299. Eisenoxyd 300. Eisenhydroxyde 302. Ferrite 307. Eisensäureanhydrid 308. Eisensäure 308. Eisenchlorür 308. Eisenchlorürchlorid 310. Eisenchlorid 310. Eisenoxychloride 314. Eisenhyppochlorit 316. Ferrochlorat 316. Ferroperchlorat 316. Ferriperchlorat 316. Eisenbromür 316. Eisenbromid 317. Eisenoxybromide 317. Ferrobromat 317. Ferribromat 317. Eisenjodür 318. Ferrojodat 318. Ferrijodate 318. Ferroperjodat 319. Ferriperjodat 319. Eisenfluorür 319. Eisenfluorid 319. Eisenoxyfluorid 320. Eisensulfür 320. Eisensulfürsulfid 322. Eisensesquisulfid 323. Eisendisulfid 324. Eisenoxysulfid 325. Ferrohyposulfid 325. Ferrosulfid 326. Ferrisulfid 326. Ferrodithionat 326. Ferridithionat 326. Ferrosulfat 327. Ferroferrisulfate 332. Ferrisulfat 332. Ferropyrosulfat 337. Ferrotetrathionat 337. Stickstoffeisen 337. Ferrinitrit, basisches 338. Ferronitrat 338. Ferrinitrat 338. Nitrosylchlorideisenchlorid 339. Eisenchloridammoniak 340. Eisenchloridammoniak 341. Eisentetranitrososulfosäure 341. Eisenheptanitrososulfosäure 341. Ferroheptanitrososulfonat 343. Kaliumheptanitrososulfonat 343. Kaliumeisentetranitrososulfonat etc. 343. Phosphoreisen 344. Ferrohypophosphit 346. Ferrihypophosphit 346. Ferrophosphit 346. Ferriphosphit 346. Ferroorthophosphate 346. Ferroferriorthophosphate 347. Ferriorthophosphate 347. Basische Ferriphosphate 350. Ferropyrophosphat 350. Ferripyrophosphate 350. Ferriorthophosphat 350. Ferriorthophosphorchlorid 351. Ferripyrophosphaminat 351. Ferropyrophosphotriaminat 351. Eisenarsenide 351. Ferroarsenit 351. Basisches Ferriarsenit 351. Ferroarseniate 352. Ferroferriarseniat 352. Ferriarseniate 352. Ferrosulfarsenit 353. Ferrisulfarsenit 353. Ferrosulfarseniat 353. Ferri sulfarseniat 353. Ferroantimoniat 353. Ferroantimonit 353. Ferriantimoniat 353. Ferrosulfoantimoniat 353. Ferrisulfoantimoniat 353. Kohlenstoffeisen 353. Verhüttung der Eisenerze 354. Eisenkarbonyl



362. Ferrokarbonat 362. Ferrobikarbonat 364. Ferrikarbonat 364. Ferrosulfokarbonat 364. Ferrisulfokarbonat 364. Ferrocyanid 364. Ferricyanid 364. Ferrocyanwasserstoffsäure 365. Ferrocyanalkalium 367 ff. Ferricyanwasserstoffsäure 371. Ferricyankalium 371 ff. Ferroferrocyanid 373. Kaliumferroferrocyanid 373. Ferriferrocyanid 374. Dikaliumferroferrocyanid 374. Williamsoneblau 376. Diammoniumferroferrocyanid 376. Ammoniakalisches Berlinerblau 376. Ferroferroferrocyanid 376. Käufliches Berlinerblau 376. Basisches Berlinerblau 377. Berlinergrün 378. Lösliches Berlinergrün 378. Superferricyankalium 378. Melloneisen 378. Nitroprussidwasserstoff 379. Nitroprussidverbindungen 379. Ferrorhodanid 380. Ferrirhodanid 380. Karbonylferrocyanalkalium 381. Siliciumeisen 381. Ferroorthosilikat 382. Ferrometasilikat 382. Ferroferrisilikat 382. Ferrisilikate 382. Kaliumferrimetasilikat 382. Kaliumferrit 382. Natriumferrit 384. Natriumferrat 384. Ammoniumferrit 384. Calciumferrit 384. Baryumferrit 385. Baryumferrat 385. Magnesiumferrite 385. Zinkferrit 386. Bleiferrit 386. Cupriferrit 386. Argentoferrit 386. Argentoferroferrit 386. Eisenbor 387. Ferroborat 387. Ferriborat 387. Manganoferrit 387. Eisenlegirungen 387.

## Kobalt . . . . . 390

Metall 392. Kobaltoxydul 395. Kobalthydroxydul 396. Kobaltoxyduloxyde 398. Kobaltioxyd 399. Kobalthydroxyde 399. Kobaltdioxyd 400. Kobaltchlorür 401. Kobaltchlorat 404. Kobaltbromür 405. Kobaltbromat 405. Kobaltjodür 405. Kobaltojodat 406. Kobaltperjodat 406. Kobaltfluorür 406. Dreiviertelkobaltsulfid 406. Kobaltosulfid 407. Vierdrittelkobaltsulfid 407. Kobaltisulfid 407. Zweifach Schwefelkobalt 408. Kobaltooxysulfid 408. Kobaltothiosulfat 408. Kobaltosulfat 408. Kobaltischweflige Säure 409. Ammoniumkobaltokobaltisulfat 409. Kobaltidithionat 410. Kobaltosulfat 410. Kobaltisulfat 411. Kobaltamine 412. Diaminreihe 414. Triaminreihe 415. Tetraminreihe 418. Praseoreihe 419. Croceokobaltreihe 420. Purpureoreihe 421. Roseoreihe 425. Fuscokobaltreihe 428. Pentaminreihe 430. Pentaminpurpureverbindungen 430. Xanthokobaltreihe 439. Pentaminroseoverbindungen 444. Hexamin- oder Luteokobaltverbindungen 454. Oxykobaltamine 464. Kobaltonitrit 472. Kobaltkobaltinitrit 472. Kobaltphosphide 475. Kobaltohydrophosphit 475. Kobaltphosphit 475. Kobaltoorthophosphate 475. Kobaltopyrophosphat 476. Kobaltometapyrophosphat 477. Kobaltometaphosphate 477. Arsenkobalt 477. Kobaltoarsenite 477. Kobaltoarseniate 477. Schwefelarsenokobalt 478. Kobaltoantimonit 478. Kobaltometantimoniat 478. Kobaltosulfantimoniat 478. Kohlenstoffkobalt 479. Kobaltokarbonate 479. Kobaltocyanid 480. Kobalticyanid 480. Kobaltocyanwasserstoffsäure 480. Kobaltokobalticyanid 482. Kobaltoferrocyanid 483. Kobaltoferricyanid 483. Kobaltorhodanid 483. Kobaltoorthosilikat 483. Kalium- und Natriumkobaltosilikat 483. Arsen-siliciumkobalt 484. Kobaltostannat 484. Kobaltoxydulmagnesia 484. Kobaltozinkoxyd 485. Cuprikobaltosulfid 485. Silberoxydulkobaltoxyd 485. Kobaltoborat 485. Kobaltoaluminat 485. Thénardsblau 485. Magnesiumkobaltaluminat 486. Kobaltomanganit 486. Ferrikobaltoxyd 486. Arseneisenkobalt 486. Schwefelarseneisenkobalt 486. Arsenkupfereisenkobalt 486. Kobaltlegirungen 486.

## Nickel . . . . . 488

Metall 494. Nickelsuboxyd 497. Nickeloxxydul 497. Nickelhydroxydul 498. Nickeloxxyduloxxyde 500. Nickeloxxyd 500. Nickelhydroxyde 500. Nickelsuperoxyd 501. Nickelchlorür 501. Nickelchlorat 503. Nickelbromür 503. Nickelbromat 504. Nickeljodür 504. Nickeloxxyjodür 504. Nickeljodat 504. Nickelperjodat 504. Nickelfluorür 505. Nickelsilikofluorür 505. Halbschwefelnickel 505. Nickelmonosulfid 505. Vierrittelschwefelnickel 506. Nickeldisulfid 506. Nickelthiosulfat 506. Nickelsulfid 506. Nickeldithionat 507. Nickelsulfat 507. Nickeloxxydulammoniak 510. Nickelnitrit 510. Nickelnitrat 511. Phosphornickel 512. Nickelhypophosphit 512. Nickelphosphit 512. Nickelorthophosphat 512. Nickelpyrophosphat 513. Nickelmetaphosphat 513.

Arsennickel 513. Nickelsarsenit 513. Nickelsarseniat 514. Schwefelarsennickel 514. Nickelsulfarsenit 514. Nickelsulfarseniat 514. Antimonnickel 514. Nickelantimoniat 514. Antimonschwefelnickel 514. Nickelsulfantimoniat 514. Wismuthnickel 514. Schwefelwismuthnickel 514. Nickel-tetrakarbonyl 515. Nickelkarbonate 516. Nickelcyanür 517. Nickelferrocyanür 517. Nickelrhodanür 518. Nickelsilikate 518. Nickelborate 518. Nickellegirungen 518.

## Chrom . . . . . 523

Metall 524. Chromoxydul 526. Chromoxyduloxyd 527. Chromoxyd 527. Chromhydroxyde 528. Chromite 530. Magnetisches Chromoxyd 531. Chromdioxyd 531. Chromtrioxyd 532. Chromsäure 534. Ueberchromsäure 536. Chromchlorür 536. Chromchlorid 538. Chromylchlorid 541. Chromchlorochromat, basisches 542. Chromchlorat 542. Chrombromür 542. Chrombromid 542. Chromibromat 543. Chromjodür 543. Chromjodid 543. Chromjodat 543. Chromjodsäure 543. Chromfluorid 544. Chromylfluorid 544. Chromsulfür 545. Chromsulfürsulfid 545. Chromsulfid 545. Chromisulfid 546. Chromidithionat 546. Chromosulfat 546. Chromisulfat 546. Chromschwefelsäure 548. Chromalaun 548. Chromnitrit 552. Chromaminbase 552. Diaminchromrhodanitreihe 553. Tetraminreihe 555. Pentaminreihe 557. Xanthochromverbindungen 560. Rhodochromverbindungen 560. Erythrochromverbindungen 562. Rhodosochromverbindungen 563. Luteochromverbindungen 564. Chromnitrat 565. Chromphosphid 566. Chromihyperphosphit 566. Chromiphosphit 566. Chromophosphat 566. Chromiorthophosphat 566. Chromipyrophosphat 566. Chromimetaphosphat 566. Arnaudon's Grün 566. Plessy's Grün 567. Chromiarsenit 567. Chromipyroarseniat 567. Chromisulfarsenit 567. Chromisulfarseniat 567. Chromkarbid 567. Chromokarbonat 567. Chromikarbonate 567. Chromicyanid 568. Chromoxycyanid 568. Chromiferrocyanid 568. Chromicyanmetalle 568. Chromocyankalium 568. Chromisulfocyanat 569. Chromammoniumsulfocyanate 569. Wismuthchromate 569. Chrom und Zinn 570. Kaliumtetrachromat 570. Kaliumtrichromat 570. Kaliumdichromat 570. Kaliumchromat 572. Kaliumchlorochromat 574. Kaliumbromochromat 574. Kaliumjodochromat 574. Kaliumchromojodat 574. Kaliumfluorochromat 574. Kaliumchromatsulfat 575. Kaliumchromaminat 575. Natriumtrichromat 575. Natriumdichromat 575. Natriumchromat 575. Natriumchlorochromat 576. Natriumchromojodat 576. Natriumsulfochromit 576. Lithiumdichromat 576. Lithiumchromat 576. Lithiumchromojodat 576. Ammoniumtetrachromat 576. Ammoniumtrichromat 577. Ammoniumdichromat 577. Ammoniumchromat 577. Ammoniumchlorochromat 577. Ammoniumchromojodat 577. Ammoniumfluorochromat 578. Calciumchromite 578. Calciumchromate 578. Calciumchlorochromat 578. Strontiumchromate 578. Strontiumchlorochromat 579. Baryumchromit 579. Baryumchromate 579. Baryumhyperchromat 579. Baryumchlorochromat 580. Baryumchlorochromatchlorid 580. Magnesiumchromite 580. Magnesiumchromate 580. Magnesiumchlorochromat 581. Zinkchromit 581. Zinkchromate 581. Zinkchlorochromat 581. Zinksulfochromit 581. Cadmiumchromit 582. Cadmiumchromate 582. Cadmiumsulfochromit 582. Bleichromit 582. Bleichromate 582. Bleisulfochromit 583. Cuprochromit 583. Cuprichromit 583. Kupferchromate 583. Kupfersulfochromit 584. Silberchromate 584. Silberchromojodat 584. Silbersulfochromit 584. Mercurchromat 584. Mercurichromat 584. Chromiborat 585. Aluminiumchromat 585. Manganochromit 586. Manganochromate 586. Mangansulfochromit 586. Ferrochromit 586. Ferrichromate 586. Ferrosulfochromit 586. Kobaltochromit 587. Kobaltochromat 587. Kobaltochlorochromat 587. Kobaltosulfochromit 587. Nickelchromit 587. Nickelchromat 587. Nickelchlorochromat 587. Nickelsulfochromit 587. Chromlegirungen 587.

## Molybdän . . . . . 589

Metall 590. Molybdänmonoxyd 592.  $\text{Mo}_3\text{O}_7$  592. Molybdänsesquioxid 592. Molybdändioxyd 593. Molybdänmolybdat 594. Wasserlösliches blaues Molybdänmolybdat 595. Molybdäntrioxyd 596. Molybdän-

dichlorid 601. Chlormolybdänhydroxyd 601. Chlormolybdänbromid 602. Chlormolybdänjodid 602. Molybdäntrichlorid 602. Molybdäntetrachlorid 602. Molybdänpentachlorid 603. Molybdänacichloride 604. Salzsäuremolybdänsäure 605. Molybdändibromid 605. Brommolybdänhydroxyd 606. Brommolybdänchlorid etc. 606. Molybdäntribromid 606. Molybdäntetrabromid 606. Molybdänacibromid 606.  $\text{MoO}_3\text{J}$  606. Molybdänjodsäure 607. Molybdänüberjodsäuren 607. Molybdänfluoride 609. Molybdändisulfid 609. Molybdäntrisulfid 611. Molybdäntetrasulfid 611. Persulfomolybdänsäure 611. Molybdänschwefelsäure 612. Molybdännitret 612. Molybdänphosphit 612. Phosphormolybdänsäure 613. Arsenmolybdänsäure 616. Arsenosomolybdat 618. Antimonosomolybdat 618. Antimonimolybdat 618. Molybdänferrocyanür 618. Molybdänrhodanid 618. Silicomolybdänsäure 618. Stanniphosphormolybdat 619. Kaliumsulfomolybdate 619. Kaliumsulfomolybdate 620. Natriummolybdate 621. Natriumsulfomolybdate 622. Lithiummolybdat 623. Ammoniummolybdate 623. Ammoniumsulfomolybdate 624. Calciummolybdate 625. Kaliumsulfotrimolybdat 625. Strontiummolybdat 625. Baryummolybdate 625. Baryumsulfotrimolybdat 626. Molybdändioxydmagnesiumoxyd 626. Magnesiummolybdate 626. Zinkoxydmolybdändioxyd 627. Zinkmolybdate 627. Cadmiummolybdat 627. Bleimolybdat 627. Quecksilbermolybdate 628. Kupfermolybdate 628. Ammoniumkupfersulfomolybdat 628. Silbermolybdate 628. Silbersulfomolybdate 629. Bormolybdate 629. Aluminiummolybdate 629. Manganmolybdate 630. Eisenmolybdate 630. Kobaltmolybdate 630. Nickelmolybdate 631. Chromsäuremolybdänsäure 631. Molybdänlegierungen 631.

**Wolfram**

632

Metall 633. Wolframdioxyd 635. Blaue Wolframoxyde 635. Wolframtrioxyd 636. Wolframsäure 638. Metawolframsäure 638. Colloidale Wolframsäure 639. Metaluteowolframsäure 641. Hyperwolframsäure 642. Wolframdichlorid 642. Wolframtrichlorid 642. Wolframpentachlorid 643. Wolframhexachlorid 643. Wolframoxytetrachlorid 644. Wolframdioxychlorid 644. Wolframdibromid 645. Wolframpentabromid 645. Wolframoxytetrabromid 645. Wolframdioxybromid 645. Wolframdijodid 645. Kaliumwolframjodat 646. Wolfram und Fluor 646. Wolframdialulfid 646. Wolframtrisulfid 647. Wolframoxysulfid 647. Triwolframnitride 648.  $\text{W}_2\text{N}_3$  648. Wolframnitridamid 648. Wolframnitridamidoxyd 648. Phosphorwolfram 648. Phosphorwolframsäuren 648. Phosphorduodeciwolframsäure 649. Anhydrophosphorluteowolframsäure 652. Phosphorluteowolframsäure 653. Pyrophosphorwolframate 654. Metaphosphorwolframate 654. Phosphorosophosphorwolframate 654. Phosphorosowolframate 654. Phosphorhypophosphorwolframat 654. Hypophosphorosowolframat 654. Arseni wolframsäure 654. Anhydroarsen wolframsäure 655. Arsen wolframsäure 655. Arsenosowolframate 655. Arsenosoarsen wolframat 655. Arsenosophosphorwolframate 655. Baryumantimonosowolframat 655. Kaliumantimonwolframat 656. Wolfram und Kohlenstoff 656. Kiesel wolframsäure 656. Wolframkieselsäure 658. Silicoduodeci wolframsäure 658. Stanni wolframat 658. Stanniphosphorwolframate 659. Kalium wolframbronze 659. Kalium wolframate 659. Kaliummetawolframat 659. Kaliumparawolframat 660. Normales Wolframat 660. Kaliumsulf wolframate 660. Natrium wolframbronzen 661. Natrium wolframate 663. Lithium wolframbronze 665. Lithium wolframate 666. Ammonium wolframate 666. Ammoniumsulf wolframate 668. Calcium wolframate 668. Strontium wolframate 669. Baryum wolframate 669. Magnesium wolframate 670. Zink wolframate 670. Cadmium wolframate 671. Blei wolframate 671. Kupfer wolframate 671. Silber wolframate 672. Quecksilber wolframate 672. Bor wolframsäure 673. Boroduodeci wolframsäure 673. Wolfram bor säure 674. Aluminium wolframate 675. Wolframatsodalith 675. Mangan wolframate 675. Eisen wolframate 675. Eisen wolframsäure 676. Kobalt wolframate 676. Nickel wolframate 676. Chrom wolframate 677. Wolfram und Molybdän 677. Wolframlegierungen 677.

**Uran**Seite  
679

Metall 680.  $\text{UO}$ ,  $\text{U}_3\text{O}_4$ ,  $\text{U}_2\text{O}_3$  683. Urandioxyd 683. Schwarzes Uran-  
oxyduloxyd 684. Uranuranat 684. Urantrioxyd 685. Uransäure 685.  
Urantetroxyd 686.  $\text{UO}_5$ ,  $\text{UO}_6$  687. Urantrichlorid 687. Urantetra-  
chlorid 687. Uranpentachlorid 688. Urantribromid 688. Urantetra-  
bromid 689. Uranylchlorid 689. Uranylchlorat 689. Uranyljodat 689.  
Urantetrafluorid 689. Uranylfluorid 690. Uranmonosulfid 690. Uran-  
sesquisulfid 690. Urandisulfid 691. Uranoxysulfid 691. Uranylsulfid  
691. Uranroth 691. Uranosulfid 691. Uranylsulfat 691. Uranosulfat  
692. Uranylsulfat 692. Uranylpyrosulfat 693. Basische Uranodithio-  
nate 693. Stickstoffuran 693. Uranylnitrat 693. Uranyldiammonium-  
dichlorid 694. Uranyltriammoniumdichlorid 694. Uranylhypophosphit  
694. Uranylhypophosphat 694. Uranophosphate 694. Uranylhypophosphat 694.  
Uranylpolyphosphate 695. Uranylmethaphosphate 696. Uranoarsenit  
696. Uranylarseniat 696. Uranylsulfarseniat 696. Uranylkarbonat  
696. Urancyanit 697. Uranferrocyanid 697. Uranrhodanit 697.  
Kaliumuranat 697. Natriumuranat 698. Lithiumuranat 698. Ammo-  
niumuranat 698. Calciumuranat 699. Strontiumuranat 699. Baryum-  
uranat 699. Bleiuranat 699. Kupferuranat 699. Silberuranat 699.  
Uranchromat 700. Uranmolybdat 700. Uranwolframat 700.

**Vanadium**

701

Metall 703. Vanadiumoxyd 704. Vanadiumdioxyd 704. Vanadium-  
trioxyd 704. Vanadintetroxyd 705. Vanadinpentoxyd 705. Vanadin-  
säuren 707. Vanadinsäures Vanadinoxyd 709. Vanadinpentoxyd 709.  
Vanadintetroxyd 709. Vanadindichlorid 709. Vanadintrichlorid 709.  
Vanadintetrachlorid 710. Vanadinoxymonochlorid 710. Vanadinoxy-  
dichlorid 710. Vanadinoxytrichlorid 710. Divanadylchlorid 711. Di-  
vanadyltetrachlorid 711. Salzsäures Vanadinoxyd 711. Vanadin-  
tribromid 711. Vanadinoxydibromid 711. Vanadinoxytribromid 711.  
Vanadinjodsäure 712. Vanadinsesquifluorid 712. Vanadinpentafluorid  
713. Kaliumvanadindioxyfluorid 713. Kaliumvanadinoxydifluorid 714.  
Kaliumvanadinoxytrifluorid 715. Vanadindisulfid 715. Vanadintrisulfid  
715. Vanadinpentasulfid 716. Sulfovanadat 716. Divanadylsulfat  
716. Divanadylthionat 717. Schwefelsäures Vanadinpentoxyd 717.  
Vanadinmononitrid 717. Vanadinnitrid 717. Divanadylnitrat 717.  
Divanadylphosphat 718. Vanadinphosphorsäure 718. Phosphovanadin-  
säure 718. Phosphovanadicovanadinsäuren 718. Vanadinarsensäure  
719. Arseniovanadinsäure 719. Arseniovanadicovanadinsäuren 719.  
Borvanadin 719. Phosphorsiliciumvanadinsäure 720. Kaliumvanadat  
720. Natriumvanadat 721. Lithiumvanadat 723. Ammoniumvana-  
dat 723. Calciumvanadat 725. Strontiumvanadat 725. Baryum-  
vanadat 726. Magnesiumvanadat 726. Zinkvanadat 726. Cadmium-  
vanadat 726. Bleivanadat 728. Kupfervanadat 728. Silbervanadat  
728. Manganvanadat 728. Kobaltvanadat 729. Nickelvanadat 729.  
Vanadinmolybdänsäure 729. Molybdänvanadinsäure 729. Wolfram-  
vanadinsäure 730.

**Tantal**

731

Metall 732. Tantal-tetroxyd 733. Tantal-pentoxyd 733. Tantalsäure 734.  
Tantalchlorid 734. Tantalbromid 735. Tantalfluorid 735. Tantal-  
tetrasulfid 737. Tantalnitrid 737. Kaliumtantalat 737. Natrium-  
tantalat 738. Ammoniumtantalat 738. Baryumtantalat 739. Mag-  
nesiumtantalat 739. Tantallegierungen 739.

**Niobium**

740

Metall 741. Niobwasserstoff 742. Niobdioxyd 742. Niobtetroxyd 743.  
Niobpentoxyd 743. Niobsäure 745. Niobtrichlorid 745. Niobpenta-  
chlorid 746. Nioboxychlorid 746. Niobbromid 746. Nioboxybromid  
747. Niobfluorid 747. Nioboxyfluorid 747. Ammoniumniobfluorid-  
oxyfluorid 747. Niobpentoxydifluorkalium 747. Nioboxysulfür 747. Niob-  
nitrit 748.  $\text{Nb}_3\text{O}_5\text{N}_3\text{C}$  748. Kaliumniobate 748. Natriumniobate 748.

**Gold**Seite  
750

Metall 756. Goldoxydul 758. Goldhydroxydul 759. Goldoxyduloxyd 759. Goldoxyd 760. Goldhydroxyd 760. Goldsäure 761. Goldhyperoxyd 761. Goldchlorür 761. Goldchlorürchlorid 762. Goldchlorid 762. Goldbromür 766. Goldbromürbromid 766. Goldbromid 766. Goldjodür 768. Goldjodid 768. Aurijodat 769. Gold und Fluor 769. Aurosulfid 769. Auroaurisulfid 770. Aurisulfid 770. Aurothiosulfat 770. Aurokaliumsulfid u. s. w. 771. Aurosulfat 771. Aurikaliumsulfid 772. Aurisulfat 772. Goldkohlenstoffsulfid 772. Saures Aurylsulfat 772. Goldstickstoff 772. Salpetersäureaurinitrat 772. Aurylnitrat 772. Aurinitrat 772. Goldphosphid 772. Aurinatriumpyrophosphat 772. Goldarsenür 773. Goldarsensulfid 773. Goldarsenpersulfid 773.  $\text{AuS}_3$ . AsS 773. Goldantimon 773. Auroantimoniat 773. Goldcyanür 774. Goldcyanid 775. Kaliumaurosulfocyanid 775. Kaliumaurisulfocyanid 775. Siliciumgold 776. Arsensiliciumgold 776. Goldpurpur 776. Goldkalium 778. Goldoxydkali 778. Goldoxydulammoniak 778. Sesquiuoroammin 778. Goldoxydammoniak 778. Goldoxydbaryt 779. Goldoxydmagnesia 779. Gold und Aluminium 779. Aurimolybdat 779. Goldlegirungen 780.

**Platin**

784

Metall 787. Platinoxid 789. Platinhydroxydul 789. Platinoxiduloxyd 789. Platinoxid 790. Platinhydroxyd 790. Platinchlorür 791. Platinchlorid 796. Platinbromür 800. Platinbromid 801. Platinjodür 802. Platinjodid 802. Platinfluorür 803. Platinfluorid 803. Platinsiliciumfluorid 803. Platinsulfür 803. Platinsulfid 804. Platinsulfursulfid 804. Platinoxysulfid 804. Kaliumplatinsulfoplatinat etc. 805. Platinsulfostannat 805. Platinsulfid 805. Unterschweifligsaures Platinoxidulnatron 808. Platinsulfid 808. Platinnitrite 709. Platinjodonitrite 811. Platinbasen 813. Platosemiammine 815. Platosammine 815. Platodiammine 817. Platosemidiammine 821. Platomonodiammine 822. Platinsemiammine 822. Platinammine 822. Platindiammine 822. Platinsemidiammine 830. Platinmonodiammine 830. Diplatodiammine 831. Diplatinsidiammine 831. Diplatindiammine 831. Tetraplatinamminjodid 832. Octoplatinamminjodid 832. Platintriamminkarbonat 832. Platintriamminchlorid 832. Platintriamminnitrat 833. Platintriammin-sulfat 833. Platinphosphid 833. Platinhyperphosphit 833. Platinarsenid 833. Platinarsenhydroxyd 833. Platinantimonid 834. Platinsulfokarbid 834. Platincyanür 834. Platinsulfocyanür 841. Platinsulfocyanid 841. Platinselenocyanat 843. Platinsilicium 843. Platinoxidulzinnoxydulstannat 843. Natriumplatinate 844. Baryumplatinat 844. Platin und Calcium 844. Platinbor 844. Natriumplatinmolybdat 845. Natriumplatinwolframmat 845. Platinlegirungen 845.

**Ruthenium**

848

Metall 850. Rutheniumoxydul 851. Rutheniumsesequioxid 851. Rutheniumsesequihydroxyd 851. Rutheniumdioxid 852. Rutheniumdihydroxyd 852. Rutheniumsäureanhydrid 852. Heptarutheniumsäureanhydrid 852. Rutheniumtetroxyd 852. Rutheniumchlorür 853. Rutheniumsesequichlorid 853. Rutheniumchlorid 854. Rutheniumoxychlorid 855. Rutheniumsesequijodid 855. Schwefelruthenium 855. Rutheniumoxysulfid 855. Rutheniumsulfat 855. Kaliumrutheniumsulfid 856. Kaliumrutheniumnitrit 856. Nitrosorutheniumverbindungen 856. Ruthenodiamminverbindungen 856. Rutheniumcyanür 858. Rutheniumcyanwasserstoff 858. Kaliumruthenate 858. Natriumruthenat 859. Calciumruthenat 859. Strontiumruthenat 859. Baryumruthenat 859. Magnesiumruthenat 859. Silberruthenat 859. Rutheniumlegirungen 859.

**Rhodium**

861

Metall 862. Rhodiumoxydul 864. Rhodiumoxyduloxyd 864. Rhodiumsesequioxid 864. Rhodiumsesequihydroxyd 864. Rhodiumdioxid 864. Rhodiumdihydroxyd 864. Rhodiumsäure 865. Rhodiumchlorür 865. Rhodiumchlorid 865. Rhodiumchlorürchlorid 866. Rhodiumjodid 866. Rhodiumsulfür 866. Rhodiumsesequisulfid 866. Rhodiumsulfhydrat 867.



Rhodiumsulfid 867. Kaliumrhodiumsulfid 867. Natriumrhodosulfid 867. Rhodiumoxydulsulfat 867. Rhodiumsulfat 867. Rhodiumnitrit 868. Rhodiumnitrat 868. Rhodiumbasen 868. Rhodiumphosphate 871. Arsenrhodium 871. Wismuthrhodium 872. Rhodiumsesquicyanid 872. Rhodiumlegirungen 872.

**Palladium**

Metall 875. Palladiumwasserstoff 878. Palladiumhydrür 879. Palladiumsuboxyd 880. Palladiumoxydul 880. Palladiumhydroxydul 880. Palladiumoxyduloxyd 880. Palladiumoxyd 880. Palladiumhydroxyd 880. Palladiumsubchlorür 881. Palladiumchlorür 881. Palladiumoxychlorür 882. Palladiumchlorid 882. Palladiumbromür 883. Palladiumbromid 883. Palladiumjodür 883. Palladiumfluorür 884. Palladiumsubulfid 884. Palladiumsulfür 884. Palladiumsulfursulfid 884. Palladiumsulfid 884. Kaliumpalladiumsulfopalladat 884. Natriumsulfopalladat 885. Natriumpalladiumsulfid 885. Palladiumsulfat 885. Palladiumseleniat 885. Kaliumpalladiumnitrit 886. Palladiumnitrat 886. Palladiumbasen 886. Palladiumkarbonat 891. Palladiumcyanür 891. Palladiumcyanid 892. Palladiumsulfocyanür 892. Palladiumlegirungen 892.

**Iridium**

Metall 898. Iridiumoxydul 901. Iridiumsesquioxyd 901. Iridiumsesquihydroxyd 901. Iridiumoxyd 901. Iridiumtetrahydroxyd 901. Iridiumchlorür 902. Iridiumsesquichlorid 902. Iridiumchlorid 903. Iridiumoxychlorid 904. Iridiumsesquibromid 904. Iridiumbromid 905. Ammoniumiridiumjodür 905. Iridiumsesquijodid 906. Iridiumjodid 906. Iridiumsulfür 906. Iridiumsesquisulfid 906. Iridiumsulfid 907. Kaliumiridosulfid 907. Iridiumsesquisulfid 907. Iridiumsulfat 908. Iridonitrit 908. Kaliumiridiumsesquinitrit 908. Iridiumbasen 909. Phosphoriridium 911. Iridiumphosphorchloride 911. Iridiumphosphorbromid 911. Iridiumphosphorchloridarsenchlorid 912. Kohlenstoffiridium 912. Kaliumiridiumcyanür 912. Iridiumsesquicyanid 912. Iridiumoxydulkalium 912. Iridiumsesquioxydkalium 913. Kaliumiridat 913. Calciumiridiumsesquioxyd 913. Calciumiridiumoxyd 913. Bleiiridiumoxyd 913. Iridium und Eisen 913. Iridiumlegirungen 913.

**Osmium**

Metall 917. Osmiumoxydul 918. Osmiumhydroxydul 918. Osmiumsesquioxyd 918. Osmiumdioxyd 918. Osmiumhydroxyd 918. Osmiumtrioxyd 919. Osmiumtetroxyd 919. Osmiumdichlorid 920. Osmiumtrichlorid 920. Osmiumtetrachlorid 920. Osmiumdisulfid 922. Osmiumtetrasulfid 922. Osmiumoxysulfide 922. Osmiumsulfid 922. Osmiumamminhydroxyd 923. Osmyldiamminhydroxyd 923. Osmatübersosmiumsäure 923. Osmiumcyanür 925. Kaliumosmit 926. Kaliumosmat 926. Natriumosmat 927. Baryumosmat 927. Osmiumlegirungen 927.

**Alphabetisches Sachregister**

## Yttrium.

Y; AG. 89,6 (88,9 Cleve, Bl. [2] 39. 120). W. 3.

Geschichtliches über Y und die verwandten Elemente. Im Jahre 1794 fand Gadolin im Gadolinit von Ytterby eine eigenthümliche Erde, die 1797 von Ekeberg Yttererde genannt wurde. Etwas später konnte er sie von beigemengter Beryllerde trennen und 1814 Berzelius aus ihr Ceriterden abscheiden. Der Name blieb jenem Gemenge, das man heute kurzweg als Yttererden (Gadoliniumoxyd Nordenskjöld's) bezeichnet. Im Jahre 1843 spaltete Mosander dasselbe in Ytter-, Terbin- und Erbinerde. Trotzdem dessen Resultate von anderer Seite bestätigt wurden, konnten Berlin, Bahr und Bunsen, auch Cleve und Höglund nur Ytter- und Erbinerde isoliren. Letztere entspricht aber nach Delafontaine der alten Terbinerde und wurden somit und auch späterhin die Namen Er und Tr mit einander vertauscht. Die Existenz der dritten Erde wurde von Delafontaine und Marignac nochmals sichergestellt. Alle diese Präparate waren aber immer noch Gemenge verschiedener Erden, von denen der Name Erbinerde jener blieb, die am schönsten rosa gefärbt, charakteristisches Absorptions- und Emissionsspectrum gibt; Terbinerde ist die dunkelste Erde. Y hat das niedrigste AG.; Yb den schwächsten basischen Charakter. Dem Er nahe verwandt ist Tm, Ho, Dy; dem Tr *Za*, dem Y vielleicht Gd. Sm und Dc endlich stehen den Cerelementen Ce, La, Pr, Nd näher als dem Y. Aber auch die Homogenität all dieser Elemente ist noch vielfach in Frage gestellt worden, vergl. hierüber bei den einzelnen Elementen. Die Oxyde aller genannten Elemente werden auch wohl als seltene Erden zusammengefasst.

Das von Smith (C. r. 87. 146) als neu angenommene Mosandrium ist nach Marignac (C. r. 87. 281) und Delafontaine (C. r. 87. 600) Tr; nach Lecoq de Boisbaudran (C. r. 102. 647) ein Gemenge von Tr mit Gd, Sm etc., vergl. auch Smith (C. r. 87. 831). — Phillipium von Delafontaine (C. r. 87. 559), aus Samarskit und Euxenit, von Brown (Ch. N. 38. 269) aus Sipylit isolirt (vergl. auch Delafontaine, C. r. 110. 221; Soret, C. r. 91. 378; 102. 103) ist nach Roscoe (B. 1882. 1274) ein Gemenge von Y und Tr.

**Aeltere Angaben über Ytteriterden, fast ausschliesslich Gemenge betreffend, finden sich: Gadolin, Sv. Vetensk. Akad. Handl. 1794. 137;**

Crell A. 1796. 1, 313; Vauquelin, Crell A. 1801. 227; Eckeberg, Sv. Vetensk. Akad. Handl. 1802. 68; Crell A. 1799. 2, 63; Schw. J. 3. 187; 9. 597; Klaproth, Schw. J. 5. 531; Berzelius, Afhandl. F. K. M. 4. 217; Schw. 16. 250, 404; Wöhler, P. A. 13. 580; Rose, P. A. 59. 101; Berlin, Sv. Vetensk. Akad. Handl. 1835. 209; P. A. 43. 105; Scand. Naturf. Möde Kjöbenhavn 1860. 448; Scheerer, P. A. 56. 483; Berzelius, J. 23. 144; Mosander, Sc. Naturf. Stockholm 1842; Berzelius, J. 23. 145; 24. 105; J. pr. 30. 288; Popp, Dissert. Ueber Yttererde. Göttingen 1864. A. 131. 179; Delafontaine, Arch. Sc. phys. [2] 21. 97; [2] 22. 30; [2] 25. 112; [2] 51. 48; [2] 61. 273; A. 134. 99; 135. 188; Fr. 5. 108; Bahr, Sv. Vetensk. Akad. Handl. 1862. 597; A. 135. 376; Bahr und Bunsen, A. 137. 1; Marignac, A. ch. [5] 14. 247.

Eine grössere Zahl reiner Yttriumverbindungen wurde beschrieben von Cleve und Höglund, Bihang Sv. Vetensk. Akad. Handl. 1 Nr. 8, auch Bl. [2] 18. 193, 289 und Cleve, Bihang Sv. Vetensk. Akad. Handl. 2 Nr. 12; auch Bl. [2] 21. 344.

Vorkommen. Y findet sich in der Natur selten, nie elementar, begleitet von den anderen Yttriumelementen, häufig von Ce, La etc., auch von Th und Ur. Das gewöhnlich zur Gewinnung seiner Verbindungen verwendete Mineral ist Gadolinit von Ytterby bei Stockholm (auch Bluffton Colorado U. S. (Hidden und Mackintosh, Am. J. of Scienc. 38. 474; Soc. 61. 7). Er enthält bis 50% Yttererden neben Ceriterden, Be und Fe. Nach Rammelsberg (A. B. 1887. 549)

$R_2R_7Si_4O_{19}$ . — Andere Silicate sind Yttrialith (mit Th)  $R_2O_3 \cdot 2SiO_3$  (Hidden und Mackintosh l. c.); Kainosit (Nordenskjöld, C. r. 103. 795); Muromontit, Bodenit. — Arrhenit ist ein Tantalsilicat, Yttrotitanit oder Kailhaut ein Calciumyttriumtitanilsilicat.

Tantalniobate von Y etc. sind: Sipylit, Tyrit; Fergusonit nach Rammelsberg  $Ca_3Nb_2O_8 + 6(Y\text{ Ce etc.})Nb_2O_5$ ; nach Hidden und Mackintosh  $R_3Ta_2O_7(OH)_2$  und  $R_3Ta_2O_5(OH)_6$  oder  $R_3Nb_2O_7(OHFl)_2$  und  $R_3Nb_2O_5(OHFl)_6$ ; Yttrotantalit nach Rammelsberg  $R_2R(Ta, Nb)_4O_{15} + 4\text{ aq.}$ ; Samarskit nach Rammelsberg  $R_3R(Nb, Ta)_6O_{21}$ ; Polykras  $4RTi_3O_9 + RNb_6O_{18} + 6\text{ aq.}$ ; Euxenit  $2RTi_3O_9 + RNb_6O_{18} + 3\text{ aq.}$ ; alle drei Ur haltend; Nohlit, Rogersit, Ytтроilmenit, Kochelit.

Xenotim (Wiserin) ist ein Orthophosphat; Yttrocerit ein Fluorid  $2(R_2Fl_6 + 9CaFl_2) + 3\text{ aq.}$  (Rammelsberg). Ein Thorium-yttriumbleiuranat ist Nivenit  $9RO \cdot 4UO_3 \cdot 3H_2O$ , ähnlich Cleveit  $6RO \cdot 2UO_3 \cdot 3H_2O$  und Broggerit  $3RO \cdot UO_3$  (Hidden und Mackintosh l. c.), Tengerit ein Karbonat.

In untergeordneter Menge kommen endlich Yttererden vor im Cyrtolit, Eudyalit, Malakon, Hjelmit, Thorogummit und in fast allen Cernieralien. Im Sonnenspectrum wurden von Young (Sill. A. J. 4. 356) und von Lockeyer (Cr. r. 86. 317) Linien beobachtet, die mit denen des Y und Er übereinstimmen.

Gewinnung der rohen Yttererden. Gepulverter Gadolinit wird mit HCl digerirt. Man dampft ab, extrahirt mit  $H_2O$  und HCl

und fällt mit Oxalsäure. Die Oxalate werden bei Luftzutritt geglüht. Bahr und Bunsen (A. 137. 1). Nach Vauquelin lässt sich Gadolinit auch mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufschliessen. Man erhitzt schliesslich zum gelinden Glühen. Berzelius verwendete Salpetersalzsäure. — Euxenit oder Fergusonit wird feingepulvert mit der vierfachen Menge  $\text{KHSO}_4$  in Platinschale aufgeschlossen. Die gepulverte Schmelze wird mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  extrahirt, die Lsg. von den Metallsäuren abdekantirt mit  $\text{NH}_3$  gefällt, die Fällung in  $\text{HNO}_3$  gelöst, andauernd gekocht, filtrirt und mit Oxalsäure gefällt, die geglühten Oxalate durch Auskochen von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  befreit, in  $\text{HNO}_3$  gelöst und das Nitrat bis zu beginnender Zersetzung geschmolzen, wodurch zunächst Cer, Th, Ur, Fe abgeschieden werden (Nilson, B. 13. 1433; Krüss und Nilson, B. 20. 1676). — 100 g Samarskit werden mit 250 g käuf. HFl und 250 g  $\text{H}_2\text{O}$  übergossen, nach beendeter Reaktion noch 100 g Mineral eingetragen und überschüssige HFl durch Erhitzen entfernt, der Rückstand mit  $\text{H}_2\text{O}$  extrahirt, gut ausgewaschen, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgeraucht, in  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und mit Oxalsäure gefällt. Abscheidung von Fe etc. wie oben (Roscoe, B. 15. 1274; vergl. auch Smith, Ch. N. 48. 13, 29 und 51. 289, 304).

Eigenschaften der rohen Yttererden. Zu den Bestandtheilen derselben zählen Y, Er, Tm, Ho, Dy, Tr, Zr, Yt, Dc, Gd, Sm, auch Sc und die Cererden Ce, La, Pr, Nd. Sind letztere durch  $\text{K}_2\text{SO}_4$  entfernt worden, so haben sie nach Nordenskjöld (C. r. 103. 795), gleichgültig ob aus Gadolinit, Aeschynit, Xenotim, Kainosit, Fergusonit, Cleveit oder Fluocerit gewonnen, das gleiche durchschnittliche MG. 261,9: „Gadoliniumoxyd“ =  $\text{R}_2\text{O}_3$ . Nach Rammelsberg (A. B. 1887. 549) trifft diess bei manchen Mineralien nicht zu. — Yttererden sind ein blaugelbes Pulver von hohem SG. Sie bläuen feuchtes Lakmuspapier, absorbiren  $\text{CO}_2$  aus der Luft und sind auch in verd. Säuren lösl. Die Lsg. ist fällbar durch Alkalien,  $\text{NH}_3$ , Schwefelammonium und Oxalsäure. Zusammenstellung der Absorptionsstreifen sämtlicher seltener Erden: Krüss und Nilson (B. 20. 2134). Ueber mathematische Beziehungen der Wellenlängen derselben: Nordenskjöld (C. r. 105. 989).

Trennungsmethoden. Da alle seltenen Erden einander sehr ähnlich sind, ist die Trennung derselben schwierig, sie kann nie durch nur eine Operation erreicht werden und erfordert manchmal vielhundertmalige Wiederholung. Man kontrollirt die Fortschritte derselben durch Untersuchung des Funken-, Emissions-, Absorptions-, Fluoreszenz- oder Phosphoreszenz(Elektrolumineszenz)spectrums, durch Löslichkeitsbestimmungen oder Ermittlung des AG. Zu letzterem Zwecke wird durch Weissglühen erhaltene gewogene Erde mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Lsg. gebracht und das Sulfat durch vorsichtiges Erhitzen im doppelten Tiegel bis zu konst. Gewicht (Bahr und Bunsen, A. 137. 1) vom Ueberschuss derselben befreit. Zur Bestimmung der Löslichkeit der Kaliumdoppelsulfate löst man das getrocknete gepulverte Sulfat in gleichen Theilen  $\text{H}_2\text{O}$  und ges. Lsg. von  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , setzt dann noch 12 bis 15% des angewandten  $\text{H}_2\text{O}$  und 100% des angewandten Sulfates an fettem  $\text{K}_2\text{SO}_4$  zu und digerirt bei 30 bis 35°. Aus der klaren Lsg. wird die Erde durch KOH gefällt und nach starkem Glühen gewogen. Sie kann dann gleichzeitig zur Bestimmung des AG. dienen (Marignac, A. ch. [5] 20. 535).

a) *Durch  $K_2SO_4$ .* Die Ceriterden geben Kaliumdoppelsulfate, die namentlich in ges. Lsg. von  $K_2SO_4$  fast unlösl. sind, Yttererden geben mehr oder weniger lösliche. Man sättigt die Nitratlsg. mit  $K_2SO_4$ , indem man Krusten von festem Salz einstellt und über die Flüss. herausragen lässt (Mosander, Bahr und Bunsen, A. 137. 1). — Man schüttelt anhaltend mit heiss ges. Lsg. in halbgefüllten Flaschen (Bettendorf, A. 256. 159). — Man versetzt die verd. Lsg. mit  $K_2SO_4$  und fraktionirt durch Zusatz von Alk. (Lecoq de Boisbaudran, C. r. 102. 398). — Zur völligen Trennung muss die Fraktionirung vielfach wiederholt werden. Man kocht die in  $H_2O$  vertheilten Sulfate mit Oxalsäure, glüht die erhaltenen Oxalate, löst in  $HNO_3$  und fällt wieder (Auer v. Welsbach, M. 4. 631) oder man zersetzt die in  $H_2O$  gelösten Sulfate mit  $K_2CO_3$  und löst die Hydroxyde in  $H_2SO_4$ . Man kann so die Anwendung grösserer Mengen von neuem  $K_2SO_4$  vermeiden, indem man dieses immer regenerirt (Marignac, A. ch. [5] 20. 535). Ueber Trennung der Erden durch  $K_2SO_4$  vergl. auch Krüss, A. 265. 7.

b) *Durch  $NH_3$ .* Man fällt die Lsg. der Erden fraktionell mit  $NH_3$ , muss aber die Operationen oft wiederholen (Mosander). Die Methode ist vielfach angewendet worden. Benützt man Essigsäure zum Lösen der Hydroxyde, so ist zu beachten, dass manche Erden aus viel Ammoniumacetat haltender Lsg. durch  $NH_3$  nur langsam abgeschieden werden (Lecoq de Boisbaudran, C. r. 111. 397). Krüss (l. c.) empfiehlt die Fraktionirung in so verd. Lsg. vorzunehmen, dass  $NH_3$  nicht sofortige Fällung bewirkt.

Möglichkeit der Trennung der Erden durch Fällung mit Anilin in alkohol. Lsg. Krüss (l. c.).

c) *Durch Fraktioniren der Oxalate.* Man versetzt eine warme, schwach saure Lsg. der Erden mit Kaliumoxalat bis zur beginnenden Trübung, lässt erkalten, filtrirt ab, füllt weiter, bis alles abgeschieden ist. Die Niederschläge enthalten K, die zuerst fallenden (reich an Tr und Er) sind kryst., die späteren (reich an Y) pulverig. Bei Behandlung mit Säuren lösen sie sich in umgekehrter Ordnung. Die Oxalate werden geglüht, mit  $H_2O$  ausgekocht und eventuellen weiteren Trennungen unterzogen (Mosander, J. pr. 30. 288; Delafontaine, A. 134. 99). — Man versetzt die Lsg. der Erden mit so viel Säure, dass Oxalsäure eben noch eine Trübung hervorbringt, und fraktionirt durch theilweise Neutralisation mit  $NH_3$  (Lecoq de Boisbaudran, C. r. 103. 628).

Durch Auskochen roher Oxalate mit Lsg. von Kaliumoxalat gehen vorwiegend Di und farblose Erden in Lsg. Letztere ist durch  $NH_3$  nicht direkt fällbar und muss mit  $HNO_3$  abgedampft werden (Krüss, A. 265. 21).

d) *Formiate* der selteneren Erden besitzen eine verschiedene Löslichkeit. Die der Ceriterden sind sehr schwerlösl., die des Y und Er kryst. erst aus syrupdicker Lsg. Sie wurden von Delafontaine (A. ch. [5] 14. 238) zu Trennungen benutzt, bilden aber nach Marignac (A. ch. [5] 20. 535) leicht übersättigte Lsgn., ihre Anwendung ist nicht zu empfehlen. Vergl. auch Roscoe (B. 15. 1274).

e) *Durch partielle Zersetzung der Nitate.* Man schmilzt diese bis zum deutlichen Auftreten der ersten Blasen von Stickoxyd, löst die erkaltete Schmelze in möglichst wenig kochendem  $H_2O$ , lässt er-

kalten und trennt vom abgeschiedenen bas. Salz. Die Lauge wird abgedampft, erhitzt etc., bis alles abgeschieden ist. Man erhält so eine Reihe von Fraktionen, die analog weiter behandelt werden (Bahr und Bunsen, A. 137. 1). — Manchmal empfiehlt es sich, das Erhitzen der Schmelze bis zur Dickflüssigkeit zu treiben, wodurch überbasische Salze erhalten werden (Deville und Damour, C. r. 59. 270; Marignac, C. r. 87. 578; Nilson, B. 1880. 1430).

f) *Behandlung der Nitratlösung mit Oxyden* („Oxydverfahren“, Auer v. Welsbach, M. 4. 630). Man macht die heisse Nitratlsg. durch Einrühren von Oxyden basisch und erhält durch Erkalten oder Kochen mit  $H_2O$  basisches resp. überbasisches Salz. (Vergl. weiter unten und bei Yb.)

**Darstellung und Eigenschaften reiner Yttriumverbindungen.** Nach Bahr und Bunsen (A. 137. 1) werden Cerit- und Ytteriterden zunächst durch  $K_2SO_4$  getrennt, dann Er und Y durch Fraktioniren als basisches Nitrat abgeschieden. Aus den weniger zersetzlichen Fraktionen werden die dort angereicherten Ceriterden nochmals durch  $K_2SO_4$  und der Rest des Er durch stärkeres Erhitzen der Nitrate als überbasisches Salz entfernt.

Nach Auer v. Welsbach (M. 4. 641) werden Gadolinitoxyde mit  $HNO_3$  angerührt, abwechselnd mehr Oxyde und  $HNO_3$  hinzugefügt, ohne letztere vorwalten zu lassen. Die Masse wird schliesslich breiig. Man lässt erkalten, löst durch vorsichtigen Zusatz von  $HNO_3$  unangegriffene Oxyde, saugt den restirenden Niederschlag von basischem Erbinnitrat ab und wäscht mit Alk. Aus der Mutterlauge kann man nach zweckmässig vorgenommener Scheidung des Ce durch Abdampfen, Schmelzen, vorsichtiges Erhitzen bis zur nicht mehr zunehmenden Trübung und Ausziehen mit  $H_2O$  weitere Fraktionen derart gewinnen, dass man etwa 0,1 (durch Füllen mit Oxalsäure und Glühen des Oxalates) in Oxyd verwandelt und dieses mit  $H_2O$  angerührt zu heisser Nitratlsg. hinzufügt. Durch fünf bis sechs Operationen kann man die Ytteriterden völlig abscheiden. Zur weiteren Trennung kann man die Fraktionen von basischem Nitrat theilweise in  $HNO_3$  lösen, aus der erhaltenen Nitratlauge den andern Theil systematisch umkrystallisiren und dann wieder das Oxydverfahren anwenden, das nach vier bis fünf Reihen zu reinen Erbinfraktionen führt. Den Yttriumfraktionen werden durch Sättigen der Nitratlsg. mit Oxyden und Versetzen der klaren kochenden Lsg. mit  $H_2O$  die letzten Mengen der Er als überbasisches Salz entzogen.

Cleve benutzte auch die fraktionirte Fällung der Nitrate durch Oxalsäure (C. r. 95. 1225). Zur Entfernung von Sm, Zr und Zf unterwarf Lecoq de Boisbaudran ein als reinste Yttria geltendes Präparat 32 Reihen fraktionirter Fällung mit  $NH_3$  und die basischeren Fraktionen 26maliger Fraktion als Oxalat. Auch hier erhielt er die reinste Yttria als letzte Ausfällung (C. r. 101. 552).

Die von Bahr und Bunsen beschriebenen Yttriumverbindungen sind fast ganz frei von fremden Erden. Crookes beobachtete, dass Yttriumsulfat, im luftleeren Raume funkenloser Entladung (strahlender Materie) ausgesetzt, ein Phosphoreszenzlicht gibt, dessen Spectrum durch gewisse helle Banden charakterisirt ist (Soc. 35. 262). Einige derselben sind durch Sm verursacht (C. r. 100. 1380). Durch vieltausend-

malige Trennungen mit  $\text{NH}_3$  konnte Crookes Erden erhalten, die ein verschiedenes Phosphorescenz-, aber gleiches Funkenspectrum — das des gew. Y — gaben. Er vermuthet die Gegenwart differenter Körper und schliesst daraus die Spaltbarkeit der Yttriummoleküle in Submoleküle. Metaelemente mit den Symbolen  $\text{Ga}$  bis  $\text{Gr}$ . (Hierüber und über Phosphorescenzspectren des Y siehe Soc. 55. 258; vergl. auch Ch. N. 54. 39, 155; 55. 107, 119, 131; 56. 62, 81; C. r. 100. 1380, 1495; 102. 550, 1464.) — Nach Lecoq de Boisbaudran ist Y nur durch sein Funkenspectrum charakterisirt, besitzt kein Phosphorescenzspectrum und dieses wird gewöhnlich nur durch einen kleinen Gehalt an  $\text{Za}$ ,  $\text{Z}\beta$  etc. verursacht, deren Banden mit den von Crookes für  $\text{Ga}$ ,  $\text{G}\beta$ ,  $\text{G}\delta$ ,  $\text{G}\zeta$  beschriebenen zusammenfallen. (Hierüber und über Fluorescenzspectren des Y überhaupt siehe Bl. [3] 3. 53; vergl. auch C. r. 100. 1437; 101. 552, 588; 102. 899, 1536; 103. 113, 628.)

Yttriumsalze geben kein Absorptionsspectrum, der glühenden Erde kommt kein Emissionsspectrum zu (Bahr und Bunsen, A. 137. 1). — Funkenspectrum: Bunsen (P. A. 155. 366); Thalén (Bihang Sv. Vetensk. Akad. Handl. 12; A. ch. [4] 18. 202; Bl. [2] 22. 350); Auer v. Welsbach (M. 5. 1). Yttriumsalze reagiren sauer, schmecken süß adstringirend und geben mit Alkalien,  $\text{NH}_3$ , Schwefelammon weisse, gallertige, im Ueberschuss unlösl. Fällungen. Alkalikarbonat löst die erst entstehende Fällung nur im grossen Ueberschuss, Ammoniumkarbonat dagegen leicht.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  gibt nur in konz. Lsg. eine Abscheidung. Besonders charakteristische Reaktionen sind nicht bekannt. Ueber W. von Y siehe Cleve, Bl. [2] 21. 344, vergl. auch S. 1. Für AG. adoptirt Meyer-Seubert 89,6; neuerdings fand Cleve (Bl. [2] 39. 120) 88,9.

### Yttriummetall Y.

Aus Yttriumchlorid durch Elektrolyse oder Na (Cleve und Höglund, Bl. [2] 18. 193; Humpidge und Burney, Soc. 35. 111; vergl. auch Wöhler, P. A. 13. 580; Popp, A. 131. 186). — Bildet sich beim Erhitzen von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  mit 3 Mg (Winkler, B. 23. 787).

Graues Pulver, zersetzt  $\text{H}_2\text{O}$ , doch trennte es Popp von beigemengtem Oxyd durch rasches Schlämmen mit  $\text{H}_2\text{O}$ . KOH wirkt erst beim Kochen ein (Popp).

### Yttrium und Wasserstoff.

**Yttriumwasserstoff.** Durch Erhitzen von 226 Thln. ( $\text{Er}_2\text{O}_3$  enthaltendem)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  mit 72 Mg in H erhielt Winkler (B. 24. 1983) ein bräunlichgraues Produkt, das an der Luft erh. mit Wasserstoffflamme verbrannte und dessen Analyse ergab: 12,88%  $\text{Y}_2\text{H}_3$ , 72,56%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 10,15% MgO und 4,41% Mg.

### Yttrium und Sauerstoff.

**Yttriumoxyd**, Yttererde, Yttria  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ; 100 Thle. enthalten 78,92 Y, 21,08 O.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  wird erhalten durch Glühen des Hydrates, Nitrates, Sulfates



oder Oxalates bei Luftzutritt. Rein weisses Pulver, unschmelzbar, nicht flüchtig, leuchtet beim Glühen mit weissem kontinuierlichem Lichte (Bahr und Bunsen, A. 137. 1). SG. 5,028 (Cleve), 5,046; spez. Wärme 0,1026, magnetisch (Nilson und Pettersson, B. 13. 1459). Gibt mit  $\text{CaCl}_2$  anhaltend gegläht optisch inaktive Trapezoëder (Duboin, C. r. 107. 99), mit Borax borhaltige, kurze, durch Säuren kaum angreifbare, mikroskopische Prismen. Unlös. in  $\text{H}_2\text{O}$ . Lös. in warmen Säuren, auch in Essigsäure. Zersetzt Ammoniumsalze beim Kochen. Etwas lös. in  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Cleve).

**Yttriumhydroxyd**  $\text{Y}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  (Popp, A. 131. 183) aus Yttriumsalzen und Alkalien. Gallertiger Niederschlag, absorbiert  $\text{CO}_2$  aus der Luft. Neutralisationswärme nach Thomsen (Therm. Unt. I. 375) für  $\text{HCl} = 3 \times 23570$ , für  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 3 \times 25070$  cal.

**Yttriumsuperoxyd**.  $\text{Y}_4\text{O}_9 + x\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Y}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2$  (?), aus Yttriumsulfat durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{NH}_3$ . — Gallertiger Niederschlag leicht zersetzlich (Cleve, Bl. [2] 43. 53).

## Yttrium und die Halogene.

**Yttriumchlorid**  $\text{YCl}_3$ ; 100 Thle. enthalten 45,78 Y, 54,22 Cl. Man löst  $\text{Y}_2\text{O}_3$  in  $\text{HCl}$ , dampft mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ab und schmilzt (Cleve, Bl. [2] 21. 344). Leitet man  $\text{CO}$  und  $\text{Cl}$  über glühendes  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , so sublimiert im starken Gasstrom  $\text{YCl}_3$  (Duboin, C. r. 107. 243). Nach Berzelius und Rose (P. A. 59. 101) soll das aus  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{C}$  und  $\text{Cl}$  entstehende Chlorid im Rückstand bleiben.

Kryst. blätterige Masse, erh. sich mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Cleve). — Leicht schmelzbare, hygroskopische, doppelbrechende Blättchen (Duboin).

$\text{YCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ , farblose, platte Prismen, zerfliesslich, schwerlös. in Alk. und in Aether, verliert beim Erhitzen  $\text{HCl}$  (Cleve und Höglund, Bl. [2] 18. 193).

$\text{YOCl}$ , aus  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cl}$ , unlös. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Popp, A. 131. 179).

$\text{YCl}_3 + 3\text{HgCl}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ , lös. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk., zerfliesslich (Popp l. c.).

$\text{YCl}_3 + 3\text{Hg}(\text{CN})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Prismen, lös. in  $\text{H}_2\text{O}$ . Verliert  $3\text{H}_2\text{O}$  über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Ahlén, Bl. [2] 27. 365).

$\text{YCl}_3 + 2\text{AuCl}_3 + 16\text{H}_2\text{O}$ , grosse Krystalle, lös. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Cleve).

$2\text{YCl}_3 + 3\text{PtCl}_2 + 24\text{H}_2\text{O}$ , aus  $\text{BaPtCl}_6$  und Yttriumsulfat, grosse, schiefe, vierseitige Prismen (Nilson, B. 1876. 1147).

$2\text{YCl}_3 + \text{PtCl}_4 + 21\text{H}_2\text{O}$ ;  $2\text{YCl}_3 + 3\text{PtCl}_4 + 30\text{H}_2\text{O}$  (Nilson, B. 1876. 1059).

$4\text{YCl}_3 + 5\text{PtCl}_4 + 52\text{H}_2\text{O}$ , sehr zerfliesslich, verliert  $36\text{H}_2\text{O}$  über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Cleve).

**Yttriumchlorat**  $\text{Y}(\text{ClO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$  (?), zerfliessliche Krystalle, lös. in Alk. (Cleve und Höglund).

**Yttriumperchlorat**  $\text{Y}(\text{ClO}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$  (?), sehr zerfliessliche Krystalle (Cleve und Höglund).

**Yttriumbromid**  $\text{YBr}_3$ . Man leitet  $\text{CO}$  und  $\text{Br}$  über glühendes  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Duboin, C. r. 107. 243).  $\text{Y}_2\text{O}_3$  löst sich leicht in  $\text{HBr}$ , Yttriumhydroxyd ebenso in  $\text{Br}$ .

**YBr<sub>3</sub> + 9H<sub>2</sub>O**, aus der Lsg. bilden sich über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zerfliessliche Nadeln, lösl. in Alk., unlösl. in Aether (Cleve und Höglund).

**Yttriumbromat** Y(BrO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 9H<sub>2</sub>O, aus Bariumbromat und Yttriumsulfat und Verdunsten im Vakuum. Farblose, feine Nadeln, lösl. in H<sub>2</sub>O, wenig lösl. in Alk., verliert über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 7,5 H<sub>2</sub>O. Zersetzt sich bei 100 bis 110° (Cleve und Höglund).

**Yttriumjodat** Y(JO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O, entsteht als anfangs wieder verschwindender Niederschlag aus Y-Salzen und HJO<sub>3</sub> (Cleve und Höglund), löst sich in 190 Thln. H<sub>2</sub>O (Berlin).

**Yttriumperjodat** Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·J<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·8H<sub>2</sub>O (Cleve, Bl. [2] 21. 345), aus Yttriumacetat und HJO<sub>3</sub> bis zur Lsg. des anfangs entstehenden Niederschlags. Beim Stehen scheidet es sich als mikrokryst. Niederschlag ab, verliert kein H<sub>2</sub>O bei 100°.

**3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·J<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·6H<sub>2</sub>O**, aus HJO<sub>3</sub> und überschüssigem Yttriumacetat, weisser, voluminöser Niederschlag (Cleve und Höglund).

**Yttriumfluorid** YF<sub>3</sub>, aus Nitrat und HF<sub>l</sub>, gallertiger, beim Erwärmen amorph pulveriger Niederschlag, nach dem Trocknen desselben bei 120° wasserfrei. Scheint bei 100° getrocknet 1 Mol. H<sub>2</sub>O zu enthalten (Cleve).

## Yttrium und Schwefel.

**Yttriumsulfid** Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (?). Beim Erhitzen von Yttriumchlorid in H<sub>2</sub>S erhielt Cleve ein gelbes Pulver, das mit H<sub>2</sub>O H<sub>2</sub>S entwickelt. Nach Popp auch aus Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CS<sub>2</sub> darstellbar, nicht nach Cleve.

**Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>S**, durch Erhitzen eines Gemenges von Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und NaCl im H<sub>2</sub>S-Strom auf 1000° (Duboin, C. r. 107. 243). Grünliche, mikroskopische, hexagonale Prismen, entzündet sich unter Rothglut.

**Yttriumsulfat** Y<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O, aus Hydrat und wässriger SO<sub>2</sub> und Ausfällen mit Alk. als amorphes Pulver, durch Erhitzen als mikroskopische Nadeln (Cleve).

**Yttriumdithionat** Y<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sub>3</sub> + 18H<sub>2</sub>O, aus Ba<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub> und Sulfat und Verdunsten im Vakuum. Strahlig kryst. Masse; zerfliesslich, lösl. in H<sub>2</sub>O, wölsl. in Alk. (Cleve, vergl. auch Berlin).

**Yttriumsulfat** Y<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; 100 Thle. enthalten 48,66 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 51,34 SO<sub>3</sub>. Durch Trocknen von wasserhaltigem Sulfat bei 115°. SG. 2,52 (Cleve und Höglund). SG. 2,612, spez. Wärme 0,1319 (Nilson und Pettersson, B. 13. 1459). Erh. sich mit H<sub>2</sub>O, löst sich darin reichlicher und schneller als krystallwasserhaltiges Salz (Bahr und Bunsen, A. 137. 1). 100 Thle. H<sub>2</sub>O von gewöhnlicher T. lösen 15,2 Thle., die gesättigte Lsg. scheidet bei 50° wasserhaltiges Salz ab (Cleve und Höglund).

**Y<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 8H<sub>2</sub>O**, durch Verdunsten oder Erwärmen der wässrigen Lsg. farblose, durchsichtige, kleine Krystalle. Monoklin, gemessen (Rammelsberg, P. A. 115. 579 und Topsoë, Bihang Sv. Vetensk. Akad. Handl. 5. 25), isomorph mit Didym- und Cadmiumsulfat. Nach Kopp nicht wirklich isomorph mit CdSO<sub>4</sub> (B. 12. 912). — SG. 2,540, spez. Wärme 0,2257 (Nilson und Pettersson l. c.). — 100 Thle. kaltes H<sub>2</sub>O lösen 9,3 Thle. Salz, 100 Thle. kochendes H<sub>2</sub>O lösen 4,8 Thle.

(Cleve und Höglund). Lösungswärme für  $Y_2(SO_4)_3 + 8,04H_2O = +10680$  cal. (Thomsen, Therm. Unters. III. 190).

$2Y_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 10H_2O$ , aus neutralem Sulfat durch wenig  $NH_3$ . Weisser Niederschlag absorbiert  $CO_2$  aus der Luft (Cleve).

$Y_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4$ , aus 1 Mol.  $Y_2(SO_4)_3$  und 3 Mol.  $K_2SO_4$ . Krystallrinden (Cleve).

$Y_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$ , aus den Mutterlaugen des obigen. Nadeln, 100 ccm kalter gesätt. Lsg. von  $K_2SO_4$  lösen 4,865 g  $Y_2O_3$  als Sulfat (Cleve und Höglund).

$Y_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 2H_2O$ , weisses amorph. Pulver, lösl. in  $H_2O$  (Cleve).

$Y_2(SO_4)_3 + 2(NH_4)_2SO_4 + 9H_2O$ , kleine Tafeln. Verliert  $4H_2O$  über  $H_2SO_4$  (Cleve).

## Yttrium und Stickstoff.

**Yttriumnitrat**  $Y(NO_3)_3 + 6H_2O$ ; 100 Thle. enthalten 29,64  $Y_2O_3$ , 42,22  $N_2O_5$ , 28,13  $H_2O$ . Durch Auflösen von  $Y_2O_3$  in  $HNO_3$  und Verdunsten über  $H_2SO_4$ . Grosse, durchsichtige Krystalle, lösl. in  $H_2O$ , Alk. und Aether, an feuchter Luft zerfliesslich. Verliert 3 Mol.  $H_2O$  über  $H_2SO_4$  oder bei  $100^\circ$  (Cleve und Höglund).

$Y(NO_3)_3 + Y(OH)_3 + 3H_2O$ . Man erh. neutrales Salz bis zum Auftreten von Stickoxyden, löst den erstarrten glasigen Rückstand in möglichst wenig kochendem  $H_2O$  und lässt erkalten. Zerfliesslich, löst sich unzersetzt in neutralem Nitrat, mit reinem  $H_2O$  gibt es beim Kochen gelatinöses, überbasisches Salz (Bahr und Bunsen, A. 137. 1).

## Yttrium und Phosphor.

**Yttriumphosphat**  $YPO_4$ ; 100 Thle. enthalten 61,57  $Y_2O_3$ , 38,43  $P_2O_5$ . Kommt als Xenotim oder Wiserin in der Natur vor. Schmilzt man gefälltes Phosphat mit 10 Thln.  $YCl_3$ , so erhält man nach dem Auslaugen mit  $H_2O$  und Essigsäure kleine glänzende Nadeln von den Formen des natürlichen Xenotim (Radominsky, Bl. [2] 23. 178; auch C. r. 80. 304). Xenotim löst sich schwer in viel konz.  $HCl$ , leicht, wenn er erst mit wenig  $HCl$  erh. wird (Wartha, A. 139. 237).

$YPO_4 + 2H_2O$ , aus Yttriumnitrat und  $H_3PO_4$ , kryst. werdende Gallerte, lösl. in Säuren (Cleve).

**Yttriumpyrophosphat**  $2Y_2O_3 \cdot 3P_2O_5$ . Aus Sulfat und schmelzender  $H_3PO_4$ . Mikroskopische sechseckige Täfelchen. SG. 3,059, schmilzt nicht vor dem Lothrohr, unlösl. in Säuren (Johnson, B. 22. 979).

$Y_2(H_2P_2O_7)_3 + 7H_2O$ , durch Auflösen von  $Y_2O_3$  in wässriger Pyrophosphorsäure. Kugelförmige Aggregate, verliert  $6H_2O$  über  $H_2SO_4$ , schmilzt nicht beim Glühen (Cleve).

$YNaP_2O_7$ , aus Phosphorsalz und  $Y_2O_3$  (Wallroth, Bl. 39. 316).

**Yttriummetaphosphat**  $Y(PO_3)_3$ . Man versetzt Yttriumnitrat mit überschüssiger  $H_3PO_4$ , dampft ab, glüht gelinde und extrahiert mit  $H_2O$ . Weisses, schweres Krystallpulver, unlösl. in  $H_2O$  und Säuren (Cleve).

## Yttrium und Kohlenstoff.

**Yttriumkarbonat**  $Y_2(CO_3)_3 + 3H_2O$ . Man leitet  $CO_2$  in in  $H_2O$  suspendirtes Hydroxyd (Cleve). Yttriumsalze geben mit  $Na_2CO_3$  einen gallertigen Niederschlag, der allmählich kryst. wird, aber etwas Na enthält (Popp). Unlös. in  $H_2O$ , sehr wlös. in wässriger  $CO_2$ , verliert bei  $100^\circ$  1 Mol.  $H_2O$ , bei  $130^\circ$  wasserfrei, gibt beim Glühen  $Y_2O_3$  (Cleve und Höglund).

$Y_2(CO_3)_3 + Na_2CO_3 + 4H_2O$ . Durch Digestion von Yttriumchlorid mit überschüssigem  $Na_2CO_3$  verwandelt sich der anfangs entstandene voluminöse Niederschlag in lange, biegsame Nadeln, zersetzt sich nicht mit  $H_2O$  (Cleve).

$Y_2(CO_3)_3 + (NH_4)_2CO_3 + 2H_2O$  (Cleve).

**Yttriumkaliumeisencyanür**  $YKFe(CN)_6 + 2H_2O$ , weisser Niederschlag (Wyruboff, A. ch. [5] 8. 444; Cleve und Höglund).

**Yttriumkobaltocyanür**  $Y_2Co(CN)_6 + 2,5H_2O$  (?), aus Kaliumkobaltocyanür, Yttriumnitrat und etwas Alkohol als Niederschlag (Cleve und Höglund).

**Yttriumplatincyaur**  $Y_2[Pt(CN)_4]_3 + 21H_2O$ , grosse Krystalle, llösl. in  $H_2O$  (Cleve und Höglund).

**Yttriumrhodanid**  $Y(SCN)_3 + 6H_2O$ , gut ausgebildete Prismen, llösl. in  $H_2O$ , Alk., Aether, luftbeständig (Cleve und Höglund).

$Y(SCN)_3 + 3Hg(CN)_2 + 12H_2O$ , Tafeln, schwerlös. in warmem  $H_2O$ , viel weniger in kaltem. verliert  $14H_2O$  über  $H_2SO_4$  (Cleve, Bl. [2] 21. 346).

## Andere Verbindungen.

**Yttriumsilikat**  $Y_2SiO_5$ . Ueber natürliche Yttriumsilikate vergl. S. 2. Erhitzt man 3 Thle.  $Y_2O_3$ , 1 Thl.  $SiO_2$  und  $30CaCl_2$  anhaltend im Windofen und extrahirt mit  $H_2O$ , so erhält man monosymmetrische doppeltbrechende, gadolinitähnliche Kryställchen (Duboin, C. r. 107. 99).

$Y_2(CrO_4)_3 + K_2CrO_4 + xH_2O$ , schweres, gelbes Krystallpulver (Cleve).

$Y_2(WO_4)_3 + 3H_2O$  (Berlin).

$Na_4Y_2(WO_4)_7$  auf trockenem Wege, Krystalle (Högbom, Bl. [2] 42. 2).

$Y_2 \cdot (4NO_2Pt)_3$  mit 9 und  $21H_2O$  (Nilson, J. pr. 16. 241), rothe Krystalle, llösl. in  $H_2O$ .

$Y_2(N_2O, J_3Pt)_3 + 27H_2O$ , gelbgrüne, zerfliessliche Krystalle (Nilson, J. pr. 21. 172).

Anwendung von Yttriumverbindungen. Diese und Verbindungen anderer seltener Erden (Er, La, Pr, Nd, Ce etc., auch Zr und Th) werden zur Herstellung von Glühkörpern für Incandescenzgaslicht benutzt, indem man mit gewissen Mischungen derselben entsprechend geformte Baumwollgewebe imprägnirt und diese verascht. Es bleiben die Oxyde, welche unter einander eigenthümliche Verbindungen eingehen, in der ursprünglichen Form des Baumwollgewebes zurück, sie werden über einer entleuchteten Gasflamme zum Glühen gebracht und besitzen ausserordentliches Lichtemissionsvermögen (Auer v. Welsbach, D.R.P. 39162, 41945).

L. Haitinger.

## Cer, Cerium Ce.

AG. 141,2 (139,86 Robinson, Proc. R. Soc. 37. 150; 139,87 Brauner, M. 6. 790); W. 3 und 4.

**Geschichtliches.** Das aus Cerit abscheidbare Gemenge von Oxyden des Ce, La, Pr, Nd etc., welches man heute kurzweg als Ceriterden bezeichnet, wurde 1803 von Klaproth und gleichzeitig von Hiesinger und Berzelius von den damals bekannten Oxyden als Ochroiterde oder Cererde unterschieden, nachdem schon 1751 Cronstedt und 1784 Bergmann auf ihre Eigenthümlichkeit hingewiesen. 1839 schied Mosander aus ihr das Lanthanoxyd und 1840 das Didymoxyd (Pr + Nd) ab.

Den Formeln der Cerverbindungen wurde vor 1870 ein Ceratom mit dem AG. von ca. 92 zu Grunde gelegt, bis Mendelejeff (Petersb. A. Bl. 16. 45; A. Suppl. 8. 186) auf die widersprechende spez. Wärme aufmerksam machte und eine Erhöhung der AG. auf das 1,5 fache vorschlug. In älteren Abhandlungen finden sich daher die heutigen Cero- als Oxydsalze und die Ceri- als Oxyduloxysalze beschrieben.  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  und  $\text{CeO}_2$  entsprechen den alten  $\text{CeO}$  und  $\text{Ce}_3\text{O}_4$ . Die Formeln der anderen seltenen Erden wurden in analoger Weise geändert. Doch wurden später die Isomorphie des Cermolybdates mit Scheelit (Cossa) und die Zusammensetzung des sauren Cersulfates (Wyruboff) nochmals zu Gunsten des alten AG. angeführt. Vergl. hierüber und über die Stellung der Erden im period. System Brauner, M. 3. 2; B. 15. 115; 24. 1328; Cleve, Bl. [2] 21. 203; Nilson, B. 8. 655; 9. 1056, 1142; Rammelsberg, B. 9. 1580; Cossa, G. 10. 465; C. r. 98. 990 und Mendelejeff; B. 14. 2822; Winkler, B. 24. 890; Delafontaine, N. Arch. ph. nat. 51. 45; Wyruboff, Bl. [3] 2. 745.

**Aeltere Abhandlungen**, nur Gemenge betreffend: Cronstedt, Sv. Vetensk. Akad. Handl. 1751. 227; Bergmann, das. 1784. 121; Klaproth, A. Gehl. 2. 303; Beiträge 4. 141; Hiesinger und Berzelius, Afhandl. i. F. K. M. 1. 58; A. Gehl. 2. 397; Hiesinger, Afhandl. i. F. K. M. 3. 283; 4. 378; A. ch. 94. 108; Gahn und Berzelius, Afhandl. 4. 223; Schw. 16. 248; Laugier, A. ch. 89. 306; Schw. 19. 54; Thomson. Trans. R. soc. Edinb. 6. 384; Scheerer, P. A. 51. 468.

Reinere Cerverbindungen: Mosander, Förh. Skand. Naturforsch. Stockholm 1842. 387; P. A. 56. 503; J. pr. 30. 276; A. 32. 235; 44. 125; 48. 210; Marignac, Arch. Sc. phys. nat. 8. 265; 46. 204; A. ch. [3] 27. 209; A. min. [5] 15. 275; A. 48. 212; 68. 212; 258; Beringer, A. 42. 135; Hermann, J. pr. 30. 184; 92. 113; Bunsen, A. 86. 285; Bunsen u. Jegel, A. 105. 40; Kjerulf, A. 87. 12; Holzmann, J. pr. 75. 321; Z. 5. 668; Stapf, J. pr. 79. 257; Czudnowitz, J. pr. 80. 16; 82. 277; Lange, J. pr. 82. 129; Holzmann, J. pr. 84. 76; Berlin, Ueber Trennung der Ceritoxide, Diss. Göttingen 1864; Gibbs, Sill. Am. J. [2] 37. 352; Zschiesche, J. pr. 107. 65; Erk, Jenaer Z. 6. 299; Z. 2. 7, 114; Popp, A. 131. 359; Wöhler, A. 144. 251; Rammelsberg, P. A. 108. 40; B. 6. 84; 9. 1580; Gibbs, Fr. 3. 396. Bührig, J. pr. [2] 12. 215; Jolin, Bihang Sv. Vetensk. Akad. Handl. 2 Nr. 14, auch Bl. [2] 21. 533; Debray C. r. 96. 828; Didier, C. r. 100. 882, 1461; 102. 823; Hillebrand und Norton, P. A. 155. 633; 156. 466; Brauner, M. 3. 1; 6. 785; Soc. 53. 357; Hartley, Soc. 41. 202; Robinson, Proc. R. Soc. 37. 150.

Vorkommen. Ce findet sich in der Natur ziemlich selten, nie elementar und nur in Begleitung von La, Pr, Nd etc., häufig auch neben den Ytterelementen. Die zur Darstellung am häufigsten verwendeten Mineralien sind Cerit nach Rammelsberg (P. A. 107. 63.)  $(\text{Ce etc.})_4(\text{SiO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ; Orthit nach Engström (Z. für Kryst. 31. 91)  $2(\frac{2}{5}\text{Fe.}\frac{3}{5}\text{Ca})_2\text{SiO}_4 + (\frac{2}{15}\text{Fe} + \frac{8}{15}\text{Al} + \frac{5}{15}\text{Ce etc.})_6\text{Si}_4\text{O}_7 + 1$  oder  $2\text{H}_2\text{O}$  enthält auch etwas Th (seiner Zeit als Wasium beschrieben) und Yttererden. Silikate sind ferner Alanit, Tritomit, Erdmannit.

Titansilikate: Tschewkinit (mit Th) Mosandrit. — Titanobate von 1 Ce u. Th: Aeschynit, Polymignit, Pyrochlor.

Monazit ist ein Cer-Thoriumphosphat mit etwas Silikat in isomorpher Mischung (Blomstrand, Geolog. Förh. Stockholm 9. 160; Ch. C. 1889. 2, 934). — Rhabdophan  $(\text{Ce etc.})\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ; (Hartley, Soc. 41. 202). Aehnlich: Edwardit, Scovillit, Turnerit, Cryptolit, Churchit. — Kararfveit enthält auch Tl (Radominsky, Bl. [2] 21. 294).

Karbonate sind Lanthanit (vorwiegend La)  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$  (Smith, Sill. Am. J. [2] 16. 230); mit Fluorid: Parisit  $(\text{Ce etc.})_2(\text{CO}_3)_3 + \text{CaFl}_2$  (Bunsen, A. 53. 860); Hamartit Ce 0,4 La 0,6  $(\text{CO}_3)_2\text{Fl}_2$  (Nordenskjöld, P. A. 136. 628). Kyschtimit. Fluocerit ist reines Fluorid von Ce, La, Di und vielleicht identisch mit Tysonit.

In untergeordneter Menge finden sich Ceriterden in fast allen Yttriummineralien (S. 2). In Spuren sind sie — namentlich das leichter erkennbare Di — aufgefunden worden in schottischem Strontianit, Leucophan, Melinophan (Bequerel, C. r. 102. 108), im Staffelit von Nassau, in Scheeliten von Traversella etc. (Cossa; G. 9. 118; Horner Ch. N. 28. 282), in Apatiten von Snarum, Kragerö (Rose, P. A. 84. 30, Nordenskjöld, Gmelin-Kraut VI. Aufl. II. 499), von Jumilla in Spanien (de Luna, C. r. 63. 220, Cossa, l. c.), im Serpentin von Hoittis, Finnland, von Asen, Schweden (Lychnell, Sv. Vetensk. Akad. Handl. 1826. 181); endlich in Koproolithen, Tabakasche, Knochenasche, im

menschlichen Harn (Cossa, G. 10. 465; Schiaparelli und Peroni, G. 10. 390).

Ueber das angebliche reichliche Vorkommen in Hainstädter Thonen (Strohecker, J. pr. [2] 33. 132 u. 260) vergl. Blomstrand (J. pr. 33. 483) und Schertel (B. 1886. 1368), welche die absolute Abwesenheit von seltenen Erden darin konstatirten.

Im Sonnenspectrum wurden Ce-Linien beobachtet von Young (Sill. Am. J. 4. 356); Ce und La von Lockeyer (C. r. 86. 317); Hutskins u. Halden (Phil. Mag. [5] 24. 325) halten das Vorkommen von Ce in der Sonne für unsicher.

**Abscheidung der Ceriterden.** Man übergiesst feingepulverten, vorher ausgeglühten Cerit mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Marx, Sch. 52. 481; Marignac, A. ch. 8. 265; A. 68. 212) mit schwach verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 500 Cerit, 375  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 500  $\text{H}_2\text{O}$  (Debray, C. r. 82. 81) — wartet die freiwillig eintretende Reaktion ab und erh. bis zur dunkeln Rothglut, löst in eiskaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , entfernt Cu etc. durch  $\text{H}_2\text{S}$ , oxydirt vorhandenes Fe durch Cl und fällt unter Zusatz von HCl durch Oxalsäure (Bunsen u. Jegel, A. 105. 43). Man rührt 500 g geschlämmten Cerit mit 200 bis 220 ccm Vitriolöl an und löst nach beendeter Reaktion in Eiswasser (Arche, M. 1883. 922). Aus der Sulfatlsg. kann man die Ceriterden auch als Sulfate durch Kochen abscheiden (Marignac, Ann. Sc. phys. nat. 8. 265; Bunsen, P. A. 155. 375), auch durch  $\text{K}_2\text{SO}_4$  als Doppelsulfate (Wöhler, Prakt. Uebungen. 1854. p. 111; Beringer, A. 42. 135, vergl. Scheerer, P. A. 51. 468). — Man digerirt den vorher geglühten und auf Hanfkorngrösse zerkleinerten Cerit mit roher HCl auf dem Wasserbade, verdampft bis zur Trockne, extrahirt mit  $\text{H}_2\text{O}$  und wiederholt die Behandlung mit HCl (ein dann noch restirender Gemengtheil des Cerits kann mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufgeschlossen werden). Die vereinigten Auszüge werden bei  $50^\circ$  mit Oxalsäure gefällt und die gut gewaschenen Oxalate in blanken Eisengefässen geglüht (Auer v. Welsbach, M. 4. 630). Ueber die Abscheidung aus Yttermaterialien vergl. bei Y.

Die durch Glühen der Oxalate erhaltene rohe Ceriterde ist ein dunkelrothbraunes Pulver. Es besteht zum überwiegenden Theile aus  $\text{CeO}_2$ , neben den Oxyden von La, Nd, Pr, wenig Sm und Ytterelementen. Es ist wahrscheinlich, dass diese Oxyde nicht bloss als ein Gemenge vorliegen, da sich beispielsweise  $\text{CeO}_2$  in konz.  $\text{HNO}_3$  gar nicht löst, die rohe Ceriterde aber ziemlich leicht (Auer v. Welsbach, M. 5. 508, auch Holzmann, Z. 1882. 668).

**Darstellung reiner Cerverbindungen** beruht im allgemeinen auf der geringeren Basicität des Cerdioxyds, insbesondere auf dessen Neigung zur Bildung basischer Salze. Um die nöthige vollständige Oxydation des Cers zu erleichtern, setzte Bunsen (A. 105. 40) den Oxalaten vor dem Glühen MgO zu, dies ist nach späteren Angaben aber nicht nöthig.

Mosander digerirte die vorher durch Befeuchten mit  $\text{HNO}_3$  und Glühen gut oxydirten Oxyde mit sehr verd.  $\text{HNO}_3$  (1:50 bis 100), wobei Ce zurückblieb. Die Trennung ist aber höchst unvollständig, sie wurde wieder angewendet von Frerichs u. Smith (A. 191. 331). Später

fiel Mosander (J. pr. 30. 267) die salpetersaure Lsg. der Erden mit Kali und leitete Cl ein. Es löst sich alles bis auf Cerhydroxyd, mit welchem man die Operation bis zum Verschwinden der Absorptionsstreifen des Di wiederholt (Jolin, Bl. [2] 31. 533; Hartley, Soc. 41. 202). — Popp (A. 131. 359) löst in HCl, fügt Natriumacetat hinzu, leitet Cl ein, oder versetzt mit NaOCl und kocht. Der ausfallende Niederschlag ist in H<sub>2</sub>O etwas lösl. und muss mit Natriumacetat gewaschen werden (Erk., Z. 7. 100).

Man löst 100 Thle. Oxyde in HNO<sub>3</sub>, dampft im Wasserbade ein, löst in wenig H<sub>2</sub>O, trägt in 1200 Thle. H<sub>2</sub>O mit 2,4 Thln. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein und kocht. Das ausfallende basische Sulfat wird mit angesäuertem H<sub>2</sub>O gewaschen, in wenig H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst und die Lsg. in kochendes H<sub>2</sub>O eingegossen; die letzten Operationen werden mehrmals wiederholt (Bunsen, P. A. 155. 375). Man erhält weit bessere Ausbeute, wenn man schliesslich statt in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in HNO<sub>3</sub> löst, überschüssige Säure verjagt und mit kochendem, salpetersäurehaltigem H<sub>2</sub>O füllt (Brauner, M. 6. 792).

Man löst das durch Glühen der Oxalate mit MgO erhaltene Produkt in HNO<sub>3</sub>, trocknet ein und erh. auf 250 bis 300°, es bildet sich unlösl. basisches Cersalz (Czudnowitz, J. pr. 80, 17), oder man erh. die Nitate der Erden mit der 8 bis 10fachen Menge KNO<sub>3</sub> während einiger Stunden auf 300 bis 350°. Nach mehrmaliger Wiederholung erhält man reines Cersalz (Debray, C. r. 96. 828; Bettendorf, A. 156. 160). Nach Gibbs (Sill. Amer. J. [2] 37. 352) verdampft man die Nitate mit PbO<sub>2</sub> zur Trockne, erh., bis etwas Säure entweicht, und löst in H<sub>2</sub>O. Ce bleibt im Rückstand (vergl. auch Zschiesche, J. pr. 107. 65).

Bühlig (J. pr. [2] 12. 209) stellte didymfreies Cersalz dar durch Fällung als basisches Sulfat, Kochen mit HNO<sub>3</sub> und PbO<sub>2</sub>, Abdampfen, Ausfällen durch kochendes H<sub>2</sub>O und sorgfältiges Waschen des basischen Nitrates. Erhitzt man die Chromate der Erden auf 110°, so löst sich nach Pattinson und Clarke (Ch. N. 16. 259) nur noch La und Di. — Beim Kochen der Nitate mit ZnO und gepulvertem KMnO<sub>4</sub> geht Ce in den Niederschlag. Trennung unvollständig (Stolba, J. 1878. 1059).

Man digerirt die Ceriterden, die aus feinkörnigen Oxalaten erhalten sein sollen, mit gleichviel HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O durch mindestens zehn Stunden. Die Lsg. enthält dann kein Ce, dieses ist in ein basisches Nitrat verwandelt, das in der konz. Lauge unlösl. ist und von ihr getrennt wird. Es ist aber lösl. in reinem H<sub>2</sub>O und kann so von etwa vorhandener SiO<sub>2</sub> und unveränderten Oxydtheilchen befreit werden. Aus der Lsg. fällt es durch wenig HNO<sub>3</sub> aus. Oder man löst das basische Nitrat in HNO<sub>3</sub>, fügt NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> hinzu und dampft ab. Es kryst. ein Doppelsalz frei von etwa noch anwesenden Di und La. Dasselbe kann aus verd. HNO<sub>3</sub> umkryst. werden (Auer v. Welsbach, M. 5. 508).

Eigenschaften der Cerverbindungen. Ce bildet zwei Reihen von Salzen. Cerosalze, dem Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entsprechend, sind meist farblos; Cerisalze, CeO<sub>2</sub> entsprechend, sind gelbroth. Sie werden durch Reduktionsmittel (H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, Oxalsäure, Alk.) leicht in Cerosalze verwandelt. Cerihydroxyd gibt mit HCl erwärmt CeCl<sub>3</sub> und Cl<sub>2</sub>. H<sub>2</sub>S fällt Cerosalze nicht, Schwefelammonium fällt weisses Cerohydroxyd. Ammonium-



karbonat gibt weisse, im Ueberschuss etwas lösl. Fällung. Alkalien und  $\text{NH}_3$  geben mit Cerosalzen weisse, an der Luft gelblich werdende Fällungen, mit Cerisalz rothbraunes Cerihydroxyd. Dieses entsteht auch aus Cerosalz mit  $\text{KOH}$  und  $\text{Cl}$  oder  $\text{KOCl}$ . Oxalsäure gibt weisses, erst käsiges, dann kryst. werdendes Cerooxalat, das nur in viel Säure lösl. ist.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  gibt weisse oder gelbliche, im Ueberschuss unlösl. Fällungen. Cerosalze mit  $\text{HNO}_3$  und  $\text{PbO}_2$  gekocht geben gelbe Lsg. von Cerisalz. Nach Bührig (J. pr. [2] 12. 209) ist so noch 0,0005 g  $\text{CeO}_2$  in 1 ccm nachweisbar. Fügt man zu einer Lsg. von Cersalz Ammoniumacetat und  $\text{H}_2\text{O}_2$ , erwärmt eventuell auf 50 bis 60°, so entsteht eine braune Abscheidung (Hartley, Soc. 41. 202. Vergl. auch Lecoq de Boisbaudran, C. r. 100. 605). Bei der Elektrolyse von Cerosalz entsteht Cerihydroxyd (Smith, B. 13. 751) eine Spur Cer? (Erk, Z. 7. 114). Zur quantitativen Bestimmung wird Ce am besten als  $\text{CeO}_2$  gewogen, oder auch die Menge J bestimmt, die dieses aus  $\text{KJ}$  und  $\text{HCl}$  freimacht. Von Stolba wurde die Titration des Oxalates mit Chamäleon empfohlen (J. 1882. 1286; 1883. 1563).

Cersalze zeigen kein Absorptionsspectrum, auch kein Phosphoreszenzspectrum in strahlender Materie (Crookes, C. r. 92. 1281). — Fluorescenz der Lsgn. durch ultraviolette Strahlen, siehe Soret (C. r. 88. 1077); Funkenspectrum Bunsen (P. A. 155. 366); Thalén (A. ch. [4] 18. 202); Brauner (M. 3. 1).

Als AG. des Cers adoptirten Meyer und Seubert die von Bührig (J. pr. [2] 12. 222) durch Verbrennen von völlig didymfreiem Oxalat erhaltene Zahl 141,20. Seitdem fand Robinson (Proc. R. Soc. 37. 150) durch Umwandlung von Oxalat in Chlorid 139,858 und Brauner (M. 6. 790) durch starkes Glühen von bei 440° getrocknetem Sulfat 139,87.

### Cermetall Ce.

**Bildung und Darstellung.** Im unreinen Zustande schon von Mosander, später von Behringer (A. 42. 136) aus  $\text{CeCl}_3$  und Na erhalten. Man mischt Lsgn. von  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{KCl}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , dampft ab, schmilzt und glüht den Rückstand mit Na, Wöhler (A. 144. 251). Konz. Cersulfat-Lsg. soll bei Elektrolyse Spuren von Ce geben (Erk, Z. 7. 114). Durch Elektrolyse von geschmolzenem  $\text{CeCl}_3$  erhielten Erk, Hillebrandt und Norton (P. A. 156. 466) Ce nach Bunsen's Methode (P. A. 155. 633) in folgender Weise (vergl. auch Frey, A. 183. 367). Man bringt  $\text{CeCl}_3$  in eine kleine Thonzelle, die in einen mit geschmolzenem Gemisch von  $\text{KCl}$  und  $\text{NaCl}$  gefüllten Porzellantiegel eingesenkt ist. Als + Elektrode verwendet man ein ringförmiges Eisenblech, als — Elektrode einen pferdehaardicken Platindraht, der aus einem Thonröhrchen hervorragt. Man regulirt die T., so dass das Chlorür an der Oberfläche erstarrt, elektrolysiert mit Kohlezinkelementen und beachtet, dass das gebildete Ce an der Luft manchmal explosionsartig verbrennt. Ueber Bildung eines pyrophorischen Gemenges von Ce und  $\text{MgO}$  durch Erhitzen von  $\text{CeO}_2$  mit Mg bei Luftabschluss vergl. Winkler, B. 24. 884.

Ce hat eigenthümliche Farbe und Glanz, ist politurfähig, hämmelbar und lässt sich zu Draht pressen. Härte des Kalkspaths, als

Draht etwa die des chemischen reinen Ag. SG. 6,628, nach dem Umschmelzen 6,728, es schmilzt leichter als Ag, viel schwerer als Sb (Hillebrandt und Norton l. c.). Spez. Wärme 0,04479 (Hillebrandt, P. A. 158. 71). An trockener Luft beständig, an feuchter überzieht es sich mit Anlauffarben. Entzündungst. ist niedriger als die des Mg, Ritzen mit der Feile gibt Funken. Verbrennt mit grossem Glanze auch in Cl, schwieriger in Br und reagiert ohne Feuererscheinung in J, S, P und Cy. Mit  $H_2O$  entsteht langsam Hydroxyd. Wird von kalter  $H_2SO_4$  und  $HNO_3$  nicht angegriffen, von verd.  $HNO_3$  oder HCl sehr heftig. Reduziert Phosphate und Sulfate (H. u. N). Ueber Bildung eines Ceramalgames vergl. Winkler, B. 24. 883.

### Cer und Wasserstoff.

**Cerwasserstoff**  $CeH_2$ . Man erh. ein inniges Gemenge von 172 Thln.  $CeO_2$  und 64 Thln. Mg in einer schwer schmelzbaren Glasröhre im Wasserstoffstrom erst gelinde, dann nach Abschluss der Ausströmungsöffnung des H — so dass immer noch ungehindert H aus dem Kippischen Apparate nachströmen kann — rasch stärker. Es erfolgt spontane Reaktion unter rapider Absorption von H (für 20 g Mischung etwa 1,51 H). Das in H erkaltete Produkt besteht aus einem Gemenge von  $CeH_2$  mit etwa 5%  $CeO_2$  und 38% MgO, welche ihm nicht entzogen werden können.

Roths Pulver, lässt sich von einer Stelle aus anzünden und brennt dann mit einer Wasserstoffflamme,  $CeO_2$  zurücklassend, gibt beim Kochen mit  $H_2O$  weisses Hydroxyd und H, ähnlich wirken Säuren. Manche Metallsalzlsgn. werden metallisch gefällt. Gibt beim Glühen mit  $CeO_2$ :  $Ce_2O_3$  und H.

### Cer und Sauerstoff.

**Cerooxyd**, Cersesquioxid, Ceroxydul  $Ce_2O_3$ ; 100 Thle. enthalten 85,50 Ce, 14,50 O. Durch Glühen von Cerokarbonat in ozonfreiem H (Rammelsberg, P. A. 108. 63). Kryst. Cerooxyd entsteht nach Nordenskjöld (P. A. 114. 616) durch 24stündiges Glühen von Cerooxyd mit wenig Borax im Porzellanofen und Ausziehen mit HCl. Soll auch durch heftigstes Glühen von  $CeO_2$  im Kohletiegel oder im Wasserstoffstrom entstehen (Mosander, Beringer, A. 42. 134).

Ueber Bildung eines Gemenges von  $Ce_2O_3$  mit MgO durch Glühen von  $CeO_2$  und Mg vergl. Winkler, B. 24. 884. Blaugraues Pulver, nimmt an der Luft rasch und unter Erhitzung O auf (Rammelsberg, l. c.). Die Kryst. zeigen tesserale Formen. SG. 6,937 bis 7,092. Verändert sich nicht beim Glühen an der Luft, ist unlösl. in HCl, aber durch konz.  $H_2SO_4$  aufschliessbar, indem es sich nach dem Erhitzen damit in Alk.-haltiger HCl löst (Nordenskjöld l. c.).

**Cerhydroxyd**. Weisser voluminöser Niederschlag, Neutralisationswärme mit HCl =  $3 \times 24160$  cal., mit  $H_2SO_4$  =  $3 \times 26030$  cal. (Thomson, Therm. Unters. I. 375) wird an der Luft gelblich.

**Cerioxyd, Cerdioxyd** (Ceroxyduloxyd, Cersuperoxyd)  $\text{CeO}_2$ ; 100 Thle. enthalten 81,56 Ce, 18,44 O. Durch Glühen von Cerhydroxyd, -karbonat, -nitrat, -sulfat oder -oxalat an der Luft, durch Verbrennen von Ce. Auch durch Glühen von Cerkarbonat neben CO (Rammelsberg, A. 108. 64).

Weisses Pulver mit Stich ins Citronengelbe, wird in der Hitze pomeranzengelb (Bunsen, P. A. 155. 376). Hell lachsfarben (Bühlig, J. pr. [2] 12. 231). Wird durch Glühen ohne Gewichtverlust bleibend olivengrün (Bunsen, A. 105. 451), vergl. dagegen bei  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . SG. 6,739; spez. Wärme 0,0877, magnetisch (Nilson und Pettersson, B. 13. 1459). Löst sich, wenn völlig rein, selbst nicht in heisser HCl oder  $\text{HNO}_3$ , wohl aber in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Bildung von etwas Cerosalz und Ozon (Sonnen-schein, B. 3. 363). HCl und KJ gibt Cerchlorür und freies J (Bunsen, A. 105. 45). Wird durch Glühen mit C nicht zu Metall reduziert (Beringer, A. 42. 136). Verändert sich nicht beim Schmelzen mit  $\text{KClO}_3$  und KOH (Rammelsberg, P. A. 108. 62). Ueber Verhalten von unreinem CeO vergl. bei Ceriterden.

**Cerhydroxyd**  $2\text{CeO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , wenn lufttrocken (Rammelsberg, Brauner, M. 3. 6). Man fällt Cerosalz durch KOH und leitet Cl ein (Mosander, J. pr. 30. 276). Man zersetzt basisches Cerisulfat durch  $\text{NH}_3$  (Erk).

Gelber oder röthlichbrauner Niederschlag, zieht  $\text{CO}_2$  aus der Luft an (Erk), löst sich leicht in  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu Cerisalz, in HCl zu Cerosalz und Cl gibt mit HF1 Certetrafluorid (Brauner, M. 3. 6), löst sich etwas in Ammoniumkarbonat (Ordway, Sill. Am. J. [2] 26. 205). Nach Carnelley und Walker (Soc. 53. 84) scheint das normale Hydroxyd  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  noch bei einer T. bis zu  $600^\circ$  ziemlich beständig zu sein.

**Cersuperoxyd**  $\text{CeO}_3 + \text{XH}_2\text{O}$  (?) Vielleicht  $\text{CeO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  (Cleve, BL [2] 43. 57). Aus Cerosulfat mit  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder aus Cerosalz, Natriumacetat und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Lecoq de Boisbaudran, C. r. 100. 605). Voluminöser, dem Eisenhydroxyd ähnlicher Niederschlag, aber mehr orange. — Zum Nachweis des Ce verwendbar (siehe auch Hartley, Soc. 41. 202). —  $2\text{CeO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (Cleve l. c.). Ueber Cersuperoxyde von Hermann, J. pr. 30. 189; 92. 113 und Popp, A. 131. 361 vergl. Erk, Z. 7. 109.

## Cer und die Halogene.

**Cerchlorid**  $\text{CeCl}_3$ ; 100 Thle. enthalten 57,09 Ce und 42,91 Cl. Man löst Cerkarbonat in HCl, dampft ein, mischt den Rückstand mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und trägt in einen glühenden Tiegel ein (Wöhler, Hillebrandt u. Norton, P. A. 156. 466) oder man erh. den Rückstand unter Ueberleiten von Cl im Glasrohre (Beringer, A. 42. 136). — Man erh. Cerooxalat in einem Strom von HCl erst gelinde, dann nahe zur Rothglut (Robinson, Soc. 37. 150). — Man glüht  $\text{CeO}_2$  heftig in einem Strome von CO und Cl (Didier, C. r. 101. 882). — Entsteht auch durch Erhitzen von  $\text{Ce}_2\text{S}_3$  in sauerstofffreiem Cl (Mosander)

oder durch Verbrennen von Ce in Cl (Hillebrandt und Norton), von Oxyd in  $\text{CCl}_4$ -Dampf (L. Meyer, B. 20. 681).

Farblose, kryst., leicht schmelzbare Masse. Löst sich unter Zischen in  $\text{H}_2\text{O}$  (Robinson l. c.). O wirkt bei Rothglut ein (Didier); K, Na scheiden Ce ab.

$2\text{CeCl}_3 + 15\text{H}_2\text{O}$ . Aus Ceroxyd oder Cerihydroxyd und HCl.  $\text{CeO}_2$  löst sich in HCl nur bei Gegenwart von Reduktionsmitteln. Lange (J. pr. 82. 135) verwendete als solches Ferrocyanwasserstoff.

Farblose, vierseitige Säulen, verwittert nicht über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Jolin, Bl. [2] 21. 533), verliert beim Erhitzen  $\text{H}_2\text{O}$ , dann HCl. Die Lsg. in Alk. verbrennt mit grüner Flamme (Berzelius).

**Ceriumoxychlorid**  $\text{CeOCl}$ . Wird als Nebenprodukt der Darstellung von Ce aus  $\text{CeCl}_3$  und Na durch Abschlämmen der Schlacke mit  $\text{H}_2\text{O}$  und verd. HCl gewonnen (Wöhler, A. 144. 253). Man lässt mit N verd. Wasserdampf auf ein geschmolzenes Gemisch von  $\text{CeCl}_3$  und NaCl einwirken (Didier, C. r. 101. 88.). Bildet sich auch beim Erhitzen von wasserhaltigem  $\text{CeCl}_3$  (Berzelius) und bei der Elektrolyse von geschmolzenem  $\text{CeCl}_3$  (Erk, Z. 7. 114). Glimmerartige Krystallblättchen, silberweiss (Erk, Didier). Gibt mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Cerosulfat, konz.  $\text{HNO}_3$  löst es langsam, HCl kaum (Wöhler). Löslich in verd. Säuren (Didier).

$\text{CeCl}_3 + \text{SnCl}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$ . Durch Verdunsten über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in grossen, zerfliesslichen Krystallen (Cleve, Bl. [2] 31. 196).

$\text{CeCl}_3 + 4\text{HgCl}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ . Farblose Hexaëder, luftbeständig, löslich in  $\text{H}_2\text{O}$ , verliert  $7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Jolin, Bl. [2] 21. 534).

$\text{CeCl}_3 + 3\text{Hg}(\text{CN})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Kryst. aus überschüssiges Chlorid haltender Lsg. in asbestartigen Nadeln. Sehr löslich in  $\text{H}_2\text{O}$ . Ueber  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder bei  $100^\circ$  wasserfrei (Ahlén, Bl. [2] 27. 365).

$\text{CeCl}_3 + \text{AuCl}_3 + 13\text{H}_2\text{O}$ . Gelbe dichroitische Kryst. (Jolin l. c.), nach Holzmann mit  $10\text{H}_2\text{O}$  (Z. für Chem. und Pharm. 1862. 668). Monoklin (Lang), zerfliesslich, löslich in Alk.

$\text{CeCl}_3 + 2\text{PtCl}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ . Aus Bariumplatinchlorür und Cerosulfat. Grosse, schiefe, vierseitige Prismen, löslich in  $\text{H}_2\text{O}$  (Nilson, B. 1876. 1147).

$4\text{CeCl}_3 + 3\text{PtCl}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ . Grosse, rechtwinklige Prismen (Holzmann, J. pr. 84. 80) oder Tafeln (Jolin l. c.), zerfliesslich, löslich in Alk.

$2\text{CeCl}_3 + 2\text{PtCl}_4 + 26\text{H}_2\text{O}$ . Rothe Krystalle (Jolin l. c.). Analyse passt besser auf  $27\text{H}_2\text{O}$  (Nilson, B. 1876. 1059). Ein Salz von ähnlicher Zusammensetzung beschrieb auch Marignac (A. ch. [4] 30. 65); tetragonal gem. Topsoë (Bihang Sv. Vetensk. Akad. Handl. [2] V. 10).

**Cerbromid**  $\text{CeBr}_3$ . Aus Ceroxalat und HBr analog dem Chortür (Robinson, Soc. 37. 150). Das wasserhaltige in undeutlichen, sehr zerfliesslichen Krystallen von Jolin (Bl. [2] 21. 534) erhalten.

$\text{CeBr}_3 + \text{AuBr}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Glänzende, dunkelbraune, zerfliessliche Krystalle (Jolin).

**Cerobromat**  $\text{Ce}(\text{BrO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ . Aus Cerosulfat und Bariumbromat. Farblose, blätterige und strahlige Masse, löslich in  $\text{H}_2\text{O}$  (Rammelsberg, P. A. 55. 63).

**Cerjodid**  $\text{CeJ}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ . Durch Lösen von Ceroxyd in JH und Ab-

dampfen unter Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$ . Rasch sich bräunende, dünne, farblose Krystalle, sehr zerfliesslich (Lange, J. pr. 82. 134).

**Cerjodat**  $\text{Ce}(\text{JO}_3)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Aus Cerosulfat und  $\text{NaJO}_3$  (Rammelsberg, P. A. 44. 557) oder  $\text{HJO}_3$  (Holzmann, J. pr. 75. 341; Jolin, Bl. [2] 21. 536). — Weisser, amorpher Niederschlag. Wlösl. in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , wird durch anhaltendes Waschen damit zersetzt, daher mit Alk. zu waschen (Holzmann), llösl. in Säuren, verliert sein  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$ .

**Cerfluorid**  $\text{CeFl}_3$ . Entsteht durch gelindes Erhitzen von  $\text{CeFl}_4$  (Brauner, M. 3).

**$2\text{CeFl}_3 + \text{H}_2\text{O}$** . Durch Füllen von Nitrat mit  $\text{HFl}$  und Trocknen des schleimigen Niederschlages über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Harte, halbdurchsichtige Stücke, gibt beim Glühen an der Luft  $\text{CeO}_2$  (Jolin, Bl. [2] 21. 533).

**Certetrafluorid**  $\text{CeFl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Kommt [?] als Fluocerit in der Natur vor (Berzelius, Afhandl. 6. 56), basisches Fluorid als Fluocerin (Berzelius, Afhandl. 5. 67). Nach Gmelin-Kraut (II. 1. 520) Fluortür. Vergl. hierüber Brauner (M. 3. 8). — Durch Lösen von reinem Cerhydroxyd in wässriger  $\text{HFl}$  und Abdampfen im Wasserbade zu erhalten. Spröde bräunlichgelbe Masse, gibt beim Erhitzen  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HFl}$  und ein Gas, das aus  $\text{KJ}$   $\text{J}$  abscheidet (Fluor?) (Brauner, M. 3. 8, B. 14. 1944).

**$2\text{CeFl}_4 + 3\text{KFl} + 2\text{H}_2\text{O}$** . Durch Digestion von frischgefälltem Cerhydroxyd mit  $\text{HFl}$ .  $\text{KFl}$ . Beinahe weisses Pulver, mikroskopische Kombinationen von Würfeln und Oktaëdern, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , gibt beim Erhitzen  $\text{Fl}$  [?] (Brauner l. c.).

## Cer und Schwefel.

**Cersulfid**  $\text{Ce}_2\text{S}_3$ ; 100 Thle. enthalten 74,64 Ce und 25,36 S. Bildet sich nach Berzelius, Mosander durch Erhitzen von Cerkarbonat in S,  $\text{H}_2\text{S}$  oder besser  $\text{CS}_2$ . Ce vereinigt sich direkt mit S-Dampf. Trocken Cerhydroxyd verbrennt in  $\text{H}_2\text{S}$  zu  $\text{CeO}_2$  und  $\text{Ce}_2\text{S}_3$  (Lange, J. pr. 82. 132). Man glüht  $\text{CeO}_2$  in  $\text{H}_2\text{S}$  auf eine die Glaschmelze noch nicht erreichende T.; auch durch Glühen von  $\text{CeCl}_3$  mit  $\text{ClNa}$  im  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom (Didier, C. r. 100. 1461). — Man glüht 1 Thl.  $\text{CeO}_2$  und 3 Thle. Kaliumschwefelleber in bedecktem Tiegel und laugt mit  $\text{H}_2\text{O}$  aus (Mosander).

Zinnoberrothe, schwarze, unschmelzbare Masse. SG. 5,1 (Didier). Gelbgrüne oder goldgelbe Schuppen oder rothbraunes Pulver (Mosander). Luftbeständig, wird von  $\text{H}_2\text{O}$  nur in der Wärme und langsam zersetzt, löst sich in den verdünntesten Säuren ohne Abscheidung von S, löst sich in geschmolzenem  $\text{Na}_2\text{S}$  (Didier), verwandelt sich beim Kochen mit  $\text{KOH}$  in ein grünes Pulver (Oxysulfuret?) (Mosander).

**Cerosulfat**  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Durch Lösen von Cerkarbonat in wässriger  $\text{SO}_2$ , Erwärmen und Abfiltriren in der Hitze erhalten. Kleine Nadeln, leichter lösl. in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , als in heissem (Jolin, Bl. [2] 21. 539).

**Cerodithionat**  $\text{Ce}_2(\text{S}_2\text{O}_6)_3 + 24\text{H}_2\text{O}$ . Grosse, gut ausgebildete Tafeln. Luftbeständig, llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , verliert über  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $20\text{H}_2\text{O}$  (Jolin l. c.; auch Heeren, P. A. 7. 181). Wyruboff (B. Mfr. 14. 83) beschreibt zwei triklone Salze mit 5 und mit  $3\text{H}_2\text{O}$ , die unter  $15$  bis  $17^\circ$  bzw.

über 20° auskrystallisiren. SG. bei 15°: 2,288 und 2,631. Beide Salze geben beim Erhitzen wenig SO<sub>2</sub> und lassen bei 300° einen Rückstand, der mit H<sub>2</sub>O befeuchtet spontan SO<sub>2</sub> entwickelt.

**Cerosulfat** Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; 100 Thle. enthalten 57,96 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 42,04 SO<sub>3</sub>. Man löst basisches Cerisulfat in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und SO<sub>2</sub>, dampft ein und trocknet die Krystalle anhaltend bei der T. des siedenden S. (Brauner, M. 6. 793). — Man löst CeO<sub>2</sub> in SO<sub>2</sub> (Berthier) oder in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und erh. das entstandene gelbe Salz vorsichtig (Zschiesche, J. pr. 107. 81). — Man löst Cerokarbonat in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Aus saurer Lsg. ausgechiedene Krystalle lassen sich schwer durch Umkrystallisiren, am besten durch Waschen mit Alk. von freier H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> befreien (Bührig, J. pr. [2] 12. 219).

Weisses Pulver, SG. 3,912, spez. Wärme 0,1168 (Nilson und Pettersson, B. 13. 1459), löst sich leicht in kaltem H<sub>2</sub>O, aber nur dann, wenn durch allmähliches Eintragen und Schütteln die Bildung wasserhaltigen Salzes vermieden wird. Die kalt ges. Lsg. scheidet bei 75° Salz ab und enthält bei Siedehitze nur noch 2,25 % 1 Thl. Salz braucht zur Lsg. bei

10°	19°	100°
6,2	5,6	45 bis 46 Thle. H <sub>2</sub> O (Jolin, Bl. [2] 21. 536).

Nach Bührig (J. pr. [2] 12. 240) braucht 1 Thl. Salz bei

20°	45°	60°	100°
12,03	12,37	20,17	198,41 Thle. H <sub>2</sub> O zur Lsg.

Nach Brauner (Soc. 53. 357) kann man in 100 Thle. H<sub>2</sub>O von 0 bis 3° bis zu 60 Thle. wasserfreies Salz in Lsg. bringen. Diese Lsg. scheidet leicht und unter Erhöhung der T. krystallwasserhaltiges Salz ab. Anscheinend ges. Lsgn. enthielten bei 15 bis 18° je nach Bereitung aus wasserfreiem oder wasserhaltigem Salze 12,2 bis 31,6% Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Doch haben Lsgn. gleichen Gehaltes immer dieselbe Dichte.

Theile Ce <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> in 100 Thln. H <sub>2</sub> O	SG. bei 15°	Theile Ce <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> in 100 Thln. H <sub>2</sub> O	SG. bei 15°
2	1,01888	10	1,09441
4	1,03796	12	1,11296
6	1,05691	14	1,13137
8	1,07572		

entsprechend der Formel  $D = 0,999665 + 0,0096401 t + 0,0000166 t^2$ .

Bei freiwilligem Verdunsten der wässerigen Lsg. entsteht ein Salz mit 12 Mol. Krystallwasser, aus saurer Lsg. ein solches mit 8 H<sub>2</sub>O (Jolin, Bl. [2] 21. 536); bei 40 bis 50° mit 9 H<sub>2</sub>O (Marignac, A. ch. [3] 27. 212); bei mässiger Wärme mit 6 H<sub>2</sub>O (Jolin l. c.), beim Aufkochen mit 5 H<sub>2</sub>O (Otto, P. A. 40. 404). — Brauner (M. 6. 785) erhielt aus völlig neutraler Lsg. durch Verdunsten oder Fällen mit Alk. nur ein Salz mit 8 H<sub>2</sub>O und durch Kochen der Lsg. nur eines mit 6 H<sub>2</sub>O.

100 Thle. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lösen 4,5 Thle. Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (Wyruboff, Bl. [3] 2. 745). Cerosulfat ist unlösl. in Alk. Beim Erhitzen wird es leicht basisch und dann nicht mehr völlig lösl. in H<sub>2</sub>O. Glüht man stark, so bleibt reines CeO<sub>2</sub> zurück (Bührig, J. pr. [2] 12. 231).

**$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ .** Farblose, monokline Prismen, an der Luft durch Aufnahme von  $\text{H}_2\text{O}$  trübe werdend (Czudnowitz, J. pr. 80. 21). Luftbeständig, löst sich in  $\text{H}_2\text{O}$  schwieriger als das Salz mit  $8\text{H}_2\text{O}$ , verliert 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  bei 190 bis 200° (Jolin l. c.), beständig bei 100° (Brauner, Ch. N. 53. 357). SG. 3,220, spez. Wärme 0,1999 (Nilson und Pettersson, B. 13. 1459). Lösungswärme von  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 4,4\text{H}_2\text{O} = + 16126 \text{ cal.}$  (Thomson, Therm. Unters. III. 190).

**$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ .** Rhombische Prismen, zu Büscheln gruppiert. (Hermann, Jolin l. c.).

**$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ .** Rhombisch, von octaëdr. Habitus. Gemessen (Marignac, Recherch. 37). Wird an der Luft undurchsichtig.  $\text{H}_2\text{O}$  von 20° löst 0,1492 Thle. (Jolin l. c.). Verliert 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  bei 100° (Brauner, Ch. N. 53. 357). SG. 3,220, spez. Wärme 0,1999 (Nilson und Pettersson l. c.).

**$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ .** Sechsseitige Prismen, isomorph mit dem entsprechenden Lanthansalz (Marignac, Czudnowitz, Jolin l. c.).

**$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ .** Asbestartige Nadeln, verliert  $4\text{H}_2\text{O}$  über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Jolin l. c.).

**Saures Salz  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$ .** Durch Auflösen von  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Abdampfen. Durchsichtige, glänzende Nadeln, hygroskopisch (Wyruboff Bl. [3] 2. 745).

**Doppelsalze des Cerosulfats.** Eine Lsg. von  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  gibt mit einer gesättigten Lsg. von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  je nach den relativen Mengen verschieden zusammengesetzte Fällungen. Sie sind in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., in ges. Lsg. von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  fast absolut unlösl. (Hermann, J. pr. 30. 184; Czudnowitz, J. pr. 80. 22; Jolin, Bl. [2] 21. 533).

**$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{K}_2\text{SO}_4$**  (Hermann, Czudnowitz, Jolin) löst sich in 56 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von 79 bis 20°, viel leichter in mit  $\text{HCl}$  angesäuertem  $\text{H}_2\text{O}$  (Jolin).

**$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ ?** (Hermann).

**$2\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{K}_2\text{SO}_4$ ?** (Hermann).

**$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .** Allmählich sich abscheidender, körniger Niederschlag (Czudnowitz, Jolin).

**$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$**  aus Cerosulfat durch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in beliebigem Verhältniss. Weisser kryst. Niederschlag, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Czudnowitz, J. pr. 80. 26). — 100 ccm einer damit ges. konz. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  enthalten 6,2 mg  $\text{CeO}_2$  (Jolin, Bl. [2] 21. 537).

**$2\text{Ce}_2\text{SO}_4 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$  (?)** (Beringer, A. 42. 134).

**$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ .** Farblose, glänzende Krystalle (Jolin l. c.). Monoklin und isomorph mit dem analogen Didymsalz (Wyruboff, B. M. fr. 14. 83). Luftbeständig, verliert  $6\text{H}_2\text{O}$  bei 100°, wasserfrei bei 150° (Jolin). Enthält nach Czudnowitz (J. pr. 80. 27) 7 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  und ist in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  leichter lösl. als in warmem.

**$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Ti}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ .** Monoklin. Sehr unlösl. in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , in warmem etwas mehr (Wyruboff l. c.). Zschiesche (J. pr. 107. 98) erhielt dieses Salz mit  $2\text{H}_2\text{O}$  und

**$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Ti}_2\text{SO}_4$ ,** als feinkörnige Niederschläge durch Vermischen kalter konz. oder erwärmter verd. Lsgn. der Komponenten.

**$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{CdSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ .** Setzt man zu äquivalenten Mengen der Komponenten das gleiche Gewicht  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , so fällt erst Cersulfat, dann kryst. das Doppelsalz (Wyruboff l. c.).

**Cerocerisulfat**  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + 24\text{H}_2\text{O}$  (Mendelejeff, A. 168. 45); mit  $25\text{H}_2\text{O}$  (Rammelsberg, B. 9. 1581). Entsteht bei Behandlung von  $\text{CeO}_2$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Lösen in  $\text{H}_2\text{O}$  und Verdunsten; wird durch Umkrystallisiren aus wenig  $\text{H}_2\text{O}$  gereinigt (mit mehr  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht leicht basisches Salz, beim Uebergiessen mit kochendem  $\text{H}_2\text{O}$  eine gelbe harzige Masse (Mosander, J. pr. 30. 283). Rothorangefarbene, hexagonale Prismen, gemessen (Rammelsberg, P. A. 108. 45). Dichroitisch (Schabus, P. A. 108. 46). Ueber abweichende Analysen und Formeln von Hermann, Zschiesche, Czudnowitz etc. vergl. Mendelejeff und Rammelsberg.

$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + 31\text{H}_2\text{O}$  (Jolin).

**Cerisulfat**  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (Mendelejeff, A. 168. 45). Aus den Mutterlaugen des Cerocerisulfates. Durch Lösen von basischem Cerisulfat in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Schwefelgelbe Krystalle, die wässrige Lsg. ist gelb und wird leicht basisch (Rammelsberg, P. A. 108. 40). Aeltere Formeln siehe bei Rammelsberg und Mendelejeff.

**Basische Cerisulfate** werden als gelbe Niederschläge aus neutralem Cerisulfat, Cerocerisulfat oder aus der Lsg. von  $\text{CeO}_2$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch viel  $\text{H}_2\text{O}$  gefällt. Vergl. bei Darstellung der Cerverbindungen. — Schon Mosander machte auf die Unlöslichkeit derselben aufmerksam (1:25,000  $\text{H}_2\text{O}$ ). Nach Erk entzieht siedendes  $\text{H}_2\text{O}$  allmählich alle  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Als Zusammensetzung wurde angegeben:

$\text{CeO}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Hermann (J. pr. 30. 190).

$8\text{CeO}_2 \cdot 7\text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , Marignac (Arch. de phys. 8. 278).

$8\text{CeO}_2 \cdot 7\text{SO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  und

$6\text{CeO}_2 \cdot 5\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Hermann (J. pr. 92. 122).

$4\text{CeO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  oder annähernd

$3\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + 5\text{Ce}(\text{OH})_4$ , Rammelsberg (B. 9. 15, 81 und 6. 85). Auch Erk fand ähnliche procentische Zusammensetzung.

**Doppelsalze des Cerisulfates.**  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  gibt mit wenig Kali oder mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$  einen pomeranzengelben Niederschlag (Hisinger und Berzelius, Scherer, P. A. 56. 499).

$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , aus verd. Lsgn. in kleinen, glänzenden, gelben, monoklinen Krystallen. Gemessen (Marignac, Ann. Min. [5] 15. 275), wösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , unlösl. in ges. Lsg. von  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Mit viel  $\text{H}_2\text{O}$  bildet sich ein basisches Salz.

Durch Verdunsten der gemischten Lsgn. von Ceri- und Ammoniumsulfat erhält man:

$2\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ , in kleinen, gelben Krystallen, und

$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ , grosse, durchsichtige, trichromatische, monokline Krystalle, gemessen, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , verliert  $3\text{H}_2\text{O}$  über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Rammelsberg, B. 9. 1581).

## Cer und Stickstoff.

**Ceronitrat**  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ ; 100 Thle. enthalten 38,00  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , 37,21  $\text{N}_2\text{O}_5$ , 24,79  $\text{H}_2\text{O}$ . Durch Auflösen von Cerihydroxyd in mit Alk. vermischter  $\text{HNO}_3$  (Lange, J. pr. 82. 136). Aus Cerosulfat und  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (Jolin, Bl. [2] 21. 535). Krystalle, zerfliesslich (Marignac,



A. ch. [4] 30. 62), nicht zerfliesslich (Jolin). Verliert 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$  (Jolin), nach Lange erst bei höherer T. und zersetzt sich bei  $200^\circ$ .

**Doppelsalze des Ceronitrates** entstehen durch Kryst. der gemischten Lsgn., sind im Allgemeinen lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und krystallisiren am besten aus neutraler Lsg., bilden leicht übersättigte Lsgn. (Lange, J. pr. 84. 129). Wurden theilweise zuerst von Holzmann (J. pr. 75. 321) dargestellt, aber als Cerisalze beschrieben. Später gab Holzmann (J. pr. 84. 76) ihre Natur als Cerosalze zu. Vergl. auch Zschiesche (J. pr. 107. 65).

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{KNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , kleine farblose Krystalle, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Lange l. c.).

$2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NH}_4\text{NO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ , vielleicht aber

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ , welches mit dem entsprechenden La- und Didymsalz isomorph ist. Monoklin (Descloizeaux, Ann. Min. [5] 14. 403; Marignac, A. ch. [4] 30. 64). Lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. (Holzmann, J. pr. 84. 78).

$2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 24\text{H}_2\text{O}$ , grosse, hexagonale Krystalle, gemessen (Rammelsberg, P. A. 108. 435). Lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. (Holzmann, Lange).

$2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 24\text{H}_2\text{O}$ , grosse, farblose Krystalle (Lange, vergl. auch Holzmann).

$2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 24\text{H}_2\text{O}$ , grosse, rosenrothe Krystalle (Lange, Zschiesche l. c.).

$2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 24\text{H}_2\text{O}$ , zerfliessliche, rubinrothe Krystalle (Lange, Zschiesche l. c.).

$2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 24\text{H}_2\text{O}$ , grosse, smaragdgrüne, luftbeständige Krystalle (Lange l. c.).

**Cerinitrat** wurde von Berzelius durch Auflösen von Hydroxyd in  $\text{HNO}_3$  als rothgelbe, honigartige Krystallmasse erhalten.

**Basische Nitrate.** Durch Kochen von neutr. mit viel ganz verd.  $\text{HNO}_3$  als gelber Niederschlag, der in reinem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. ist. (Bunsen, A. 105. 44), Erk (Z. 7. 114). Enthält 8Ce auf  $3\text{NO}_3$  (?) Bildung von basischem Salz aus neutralem Salz und Hydroxyd oder  $\text{BaCO}_3$  (Ordway, Sill. Am. J. [2] 26. 205; J. 1858. 114). Vergl. auch bei der Abscheidung von Cer nach Auer v. Welsbach S. 14.

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 + 2\text{KNO}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (?) (Holzmann, J. pr. 75. 324).

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , orangerothe, mikrokrySTALLINISCHE, rechteckige Prismen mit Warzen vereinigt. Zerfliesslich (Holzmann, J. pr. 84. 79). Von Auer v. Welsbach wurde ein Doppelsalz in purpurrothen Krystallen erhalten (vergl. S. 14).

## Cer und Phosphor.

**Cerohypophosphit.**  $\text{Ce}(\text{PH}_2\text{O}_2)_3 + \text{H}_2\text{O}$ , kleine dünne Prismen. Beim Erhitzen des entwässerten Salzes entsteht selbstentzündliches Gas und etwas P (Rammelsberg, A. B. 1872. 437; B. 5. 492).

**Cerophosphat**  $\text{CePO}_4$ ; 100 Thle. enthalten 69,97  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , 30,03  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Entsteht beim Glühen von gefällttem Phosphat, unlösl. selbst in starken Säuren (Hartley, Soc. 41. 202). Durch Glühen von gefällttem Phos-

phat mit  $\text{CaCl}_2$  und Auslaugen in kleinen, monazitähnlichen Krystallen (Radominsky, Bl. [2] 23. 177; C. r. 80. 304), ebenso mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (Grandeau, A. ch. [6] 8. 493). Durch Sättigen von Kaliummetaphosphat mit  $\text{CeO}_2$  bei Rothglut in klinorhombischen Prismen (Ouvrard, C. r. 107. 37). SG. 5,92 bei  $14^\circ$  (Grandeau).

**$\text{CePO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .** Aus Cerosalz durch Alkaliphosphat gefällt. Man säuert am besten mit  $\text{HCl}$  an und erh. mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , aber nicht bis zum Kochen (Hartley l. c.). Auch durch Fällung mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Jolin, Bl. [2] 21. 540). Weisser, schleimiger oder pulveriger Niederschlag, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HNO}_3$ , daher zur Abscheidung von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  empfohlen (Boussingault, A. ch. [5] 5. 178).

**$2\text{CePO}_4 + \text{K}_3\text{PO}_4$ .** Aus Kaliumpyro- oder Orthophosphat und einer entsprechenden Menge  $\text{CeO}_2$  bei heller Rothglut erhalten. Gerade Prismen mit rhombischer Basis. Gibt mit  $\text{KCl}$  geschmolzen  $\text{CePO}_4$  (Ouvrard l. c.).

**$\text{CePO}_4 + \text{Na}_3\text{PO}_4$ .** Analog obigem Kaliumsalz dargestellt (Ouvrard l. c.).

**Ceropyrophosphat**  $\text{Ce}(\text{HP}_2\text{O}_7)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Durch Auflösen von Cerkarbonat in wässriger  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Kugelförmige Aggregate (Jolin, Bl. [2] 21. 540).

**$\text{CeNaP}_2\text{O}_7$ .** Aus  $\text{CeO}_2$  und geschmolzenem Natriumpyrophosphat. Klinorhombische Prismen, lösl. in Säuren (Walroth, Bl. [2] 39. 316), gibt mit mehr  $\text{CeO}_2$  geschmolzen  $\text{CePO}_4$  (Ouvrard l. c.).

**Cerometaphosphat**  $\text{Ce}(\text{PO}_4)_3$ . Durch Oxydation des Hypophosphits mit  $\text{HNO}_3$  und Glühen erhalten (Rammelsberg, B. 5. 492).

**Anhydrosaures Cerometaphosphat**  $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{P}_2\text{O}_5$ . Durch Auflösen von Sulfat in schmelzender  $\text{HPO}_3$ . Mikroskop. Kryst., SG. 3,272 (Johnson, B. 22. 377).

**Cerorthophosphat**  $(\text{CeO}_2)_4(\text{P}_2\text{O}_5)_6 + 26\text{H}_2\text{O}$ , durch Fällung von Cerinitrat mit ungenügender Menge  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und Trocknen des schleimigen Niederschlages erhalten (Hartley, Soc. 41. 202).

## Cer und Kohlenstoff.

**Cercarbid**  $\text{CeC}_3$  (?). Durch Glühen von ameisensaurem oder oxalsaurem Cer bei Luftabschluss und Extraktion des zurückbleibenden, in der Wärme pyrophorischen Pulvers mit  $\text{HCl}$ . Schwarzes Pulver, unlösl. selbst in heissen konz. Säuren (Delafontaine, A. 135. 196). Gobel (Schw. 67. 78); Popp (A. 131. 362) halten die Substanz für  $\text{Ce}$ ; vergl. auch Bührig (J. pr. [2] 12. 209).

**Cerokarbonat**  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Durch Fällung von Cerosulfat mit Ammoniumkarbonat als voluminöser, beim Stehen schuppig kryst. Niederschlag (Czudnowitz, J. pr. 82. 277). In  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., in Ammoniumkarbonat etwas lösl. (Jolin, Bl. [2] 21. 533).

**$\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .** Durch Fällung von Sulfat mit überschüssigem  $\text{KHCO}_3$  und mehrtägiges Stehen des anfangs voluminösen Niederschlages (Jolin l. c.).

**$\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,** amorphes schweres Pulver (Jolin l. c.).

**Cerikarbonat**  $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (Jolin l. c.).

**Cercyantr.** Gallertiger Niederschlag, sehr zersetzlich (Behringer, A. 42. 139).

**Ceroferrocyantr**  $\text{Ce}_4(\text{FeCN}_6)_3 + 30\text{H}_2\text{O}$  aus Cerosalz und Ferrocyanwasserstoff. Weisses Niederschlag (Wyrouboff, A. ch. [5] 8. 444).

**CeKFe(CN)<sub>6</sub> + 3H<sub>2</sub>O.** Durch Fällung von Cerosalz mit  $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$  und Trocknen bei 100° (Jolin, Bl. [2] 21. 535). Nach Wyrouboff (l. c.) enthält es 8H<sub>2</sub>O. Der aus Ceronitrat und  $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$  gefällte Niederschlag verglimmt nach Lange (J. pr. 82. 135) beim Trocknen.

**Ceroferricyantr**  $\text{CeFe(CN)}_6 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Durch Vermischen von Ceronitrat,  $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$  und Alk. Schmutziggelbes Pulver, lösl. in H<sub>2</sub>O, scheint sich beim Trocknen zu zersetzen (Jolin l. c.).

**Ceroplaticyantr**  $\text{Ce(CN)}_3 \cdot \text{Pt(CN)}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$  aus Bariumplaticyantr und Cerosulfat und Ausziehen mit Alk. Schöne, luftbeständige, trichroitische Krystalle (Lange, J. pr. 82. 144, Czudnowitz, J. pr. 80. 29).

**Cerorhodanid**  $\text{Ce(CSN)}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Farblose Prismen, lösl. in Alk., zerfliesslich (Jolin, Bl. [2] 21. 534).

**Ce(CSN)<sub>3</sub> + 3Hg(CN)<sub>2</sub> + 12H<sub>2</sub>O.** Gut ausgebildete Tafeln, llösl. in heissem H<sub>2</sub>O (Jolin l. c.).

## Andere Verbindungen.

**Cersilicium**  $\text{Ce}_2\text{Si}_3$ . Bei der Elektrolyse von Cerfluorkalium im Porzellantiegel durch 8 Bunsenelemente am — Pole neben K erhalten (Ullik, Ch. C. 1865. 1045).

**Cersilikat**  $\text{Ce}_2(\text{SiO}_3)_3$ . Durch Schmelzen von Ceroxychlorid mit SiO<sub>2</sub> und CaCl<sub>2</sub>. Prismen, stark polarisierend, SG. 4,9, von Säuren angreifbar (Didier, C. r. 101. 887).

**Ce<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 4CeCl<sub>3</sub>.** Durch Schmelzen von SiO<sub>2</sub> mit überschüssigem CeCl<sub>3</sub> in sauerstofffreier Atm. neben Oxychlorid und SiCl<sub>4</sub>. Farblose, polarisierende Nadeln, unlösl. in H<sub>2</sub>O, wird damit langsam zersetzt. Nimmt O aus der Luft auf (Didier l. c.).

**Ceroluteokobaltsulfat**  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{12}(\text{SO}_4)_3 + \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Gelber kryst. Niederschlag (Wing, Sill. Am. J. [2] 49. 363); Cerialze geben einen ähnlichen Körper, dem Wing mit  $\text{Ce} = 91$  die Formel  $12\text{NH}_3\text{Co}_2 3\text{SO}_4 \cdot \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  beilegt.

**Ceroroseokobaltsulfat**  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{12}(\text{SO}_4)_3 + \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ , kryst., orangefarbener Niederschlag. Cerialze geben nach Wing  $10\text{NH}_3\text{Co}_2 3\text{SO}_4 \cdot \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

**Ceromolybdat**  $\text{Ce}_2(\text{MO}_4)_3$ . Durch Glühen des gefüllten, gallertigen Niederschlags mit NaCl (Cossa, C. r. 102. 1315) oder durch Schmelzen von Natriummolybdat mit CaCl<sub>2</sub> und CeO<sub>2</sub> (Didier, C. r. 102. 823). Gelbe, glasigglänzende, quadratische Krystalle, isomorph mit Scheelit. SG. 4,56, (Cossa l. c.).

**Cerwolframat**  $\text{Ce(WO}_4)_3$ . Durch Schmelzen des gefüllten Niederschlags mit KCl oder KAl bei Luftabschluss in Kryst. (Cossa und Zechini, G. 10. 225; C. r. 102. 1315). Durch Schmelzen von Natriumparawolframat mit CeO<sub>2</sub> und Auslaugen (Didier, C. r. 102. 823). Quadratische Oktaëder (Sella, G. 16. 234). Glasglänzende, doppeltbrechende Krystalle. SG. 6,514 bei 12°, spez. Wärme 0,0821 (Cossa und Zechini l. c.).

**$\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ .** Durch Sättigen einer heissen Lsg. von Metawolframsäure mit Cerkarbonat. Luftbeständige, monokline Prismen (Scheibler, J. pr. 83. 273).

**$\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3 + 2\text{CeCl}_3$ .** Aus gleichen Theilen Natriumwolframat und  $\text{CeCl}_3$  durch Schmelzen. Honiggelbe, polarisirende, langgestreifte Krystalle (Didier l. c.).

**$(\text{CeOCl})_3\text{WO}_3$ ,** bei Ueberschuss an Cerchlorür oder durch Glühen eines Gemisches von Wolfram und  $\text{CeO}_2$  im  $\text{HCl}$ -Strom (Didier l. c.).

**$\text{Na}_3\text{Ce}_2(\text{W}_6\text{O}_{41})_7$ ,** quadratische Oктаëder (Högbom, Bl. [2] 42. 2).

**Ceroplatingnitrit**  $\text{Ce}_2(4\text{NO}_2\text{Pt})_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ , rothe Krystalle, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Nilson, J. pr. 16. 241).

**Ceroplatingjodinitrit**  $\text{Ce}_2(\text{N}_2\text{O}_4\text{J}_2\text{Pt})_3 + 18\text{H}_2\text{O}$  (Nilson, J. pr. [2] 21. 172).

**Anwendung von Cerverbindungen.** Als Reagens auf Strychnin (Sonnenschein, B. 1880. 623), auch als Ersatz des  $\text{KMnO}_4$  bei Titration von Fe empfohlen (Sonnenschein, Ch. C. 180. 291), zur Beförderung der Entstehung von Anilinschwarz (Kirk, Dangler 212. 349), als Arzneimittel von Simpson gegen die Neigung zum Erbrechen bei Frauen empfohlen, auch von Fränkel, in äussersten Dosen von 0,2 bis 0,3 g (vergl. Philipp, Hoffmann's Bericht über die Entwicklung der chem. Industrie S. 1015). Ceroxalat ist in die britische Pharmakopöe aufgenommen.

L. Haitinger.

## Lanthan.

La; AG. 138,53, W. 3.

Geschichtliches. Ueber Entdeckung, Vorkommen, ältere Literatur etc. siehe unter Cer. Hervorzuheben sind noch: Hermann, J. pr. 30. 197; 82. 395; Holzmann, J. pr. 75. 393; Czudnowitz, J. pr. 80. 31; Zschiesche, J. pr. 107. 65; Cleve, Bihang Sv. Vetensk. Akad. Handl. 2. 7; auch Bl. [2] 21. 196; [2] 39. 151; [2] 43. 56; Fr. Smith, Dissert. über La. Göttingen 1876; Frerichs und Smith, A. 191. 358; auch B. 11. 1151. (Ueber diese Abhandlung vergl. jedoch Cleve, B. 11. 910); Brauner, M. 3. 27,493; Auer v. Welsbach (M. 6. 491) erhielt Anzeichen für die Spaltbarkeit des La.

Darstellung von Lanthanverbindungen. Als Ausgangspunkt hiezu dienen die Ceriterden S. 13. Beim Behandeln derselben mit ganz unzureichenden Mengen von  $\text{HNO}_3$  erhält man nach Mosander eine lanthanreiche Lsg. Nach Frerichs und Smith (A. 191. 337) erhält man durch Kochen von Ceriterden mit 10 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  und gleichzeitiges Eintröpfeln von  $\text{HNO}_3$  eine cerfreie Lsg.

Nach den meisten Vorschriften scheidet man aber aus Ceriterden zunächst die Hauptmenge des Cer nach einer der früher (S. 13. 14) angegebenen Methoden ab und entfernt, bevor man zur weiteren Trennung des La vom Pr und Nd (hier Kürze halber immer Di genannt) schreitet, die letzten Spuren des Ce wie folgt: Durch Kochen der Lsgn., aus denen Ce als basisches Salz gefällt wurde, mit Magnesitpulver (Holzmann, J. pr. 75. 345; Bunsen, P. A. 155. 377). Durch Abdampfen der nach Debray erhaltenen Lsgn. und Erhitzen des Rückstandes auf etwas über  $350^\circ$ . Durch Digestion der nach Auer v. Welsbach erhaltenen Nitratlauge (die aber in der Regel schon frei von Ce erhalten werden können) mit aus einem Theile der Lauge selbst bereiteten Oxyden.

Trennung des La und Di. Man verwandelt in Sulfate, entwässert diese und trägt sie feingepulvert portionweise und unter gutem Umschütteln in 6 Thle. Eiswasser ein. Die Lsg. wird auf etwa  $40^\circ$  erwärmt, wodurch didymarces Lanthansulfat kryst. gefällt wird. Man saugt auf warmem Trichter ab, entwässert und wiederholt das Verfahren 10- bis 12mal (Mosander, J. p. 30. 284; Bunsen, P. A. 155. 377). Nach Holzmann (J. pr. 75. 346) erwärmt man nur auf  $35^\circ$  und bei den Wiederholungen zuletzt nur auf  $25^\circ$ . Die Mutterlauge

säuert man mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an, verdunstet an einem mässig warmen Ort und erhält reines Didymsulfat durch mechanische Trennung der langen, schmalen, rhombischen Prismen von den vielfächigen triklinen Krystallen und Umkrystallisiren der letzteren (Mosander l. c.), oder man lässt die Mutterlaugen bei  $100^\circ$  fraktionell kryst. (Hillebrandt und Norton, P. A. 155. 467). Man erhitzt die Nitrate auf 400 bis  $500^\circ$  bis zur partiellen Zersetzung und zieht mit  $\text{H}_2\text{O}$  aus. Vorwiegend Di bleibt im Rückstand (Damour und Deville, Bl. [2] 2. 339; C. r. 59. 270). Man giesst die stark verd. Nitratlsg. in verd. Oxalsäure und erhält so feinvertheilte Oxalate. Diese werden gegläht, zur Hälfte in mässig verd.  $\text{HNO}_3$  gelöst und die erkaltete Lsg. wird mit der anderen Hälfte der Oxyde in der Reibschale verrieben. Unter Veränderung der Farbe erfolgt eine Reaktion, die man eventuell durch Erwärmen unterstützt. Der erkalteten Masse entzieht  $\text{H}_2\text{O}$  vorwiegend La und es genügt einmalige Wiederholung, um je die Hälfte der Erden rein zu gewinnen (Auer v. Welsbach, M. 5. 508). — Man erhitzt die Oxyde in Cl und digerirt die entstandenen Oxychloride einige Zeit mit warmem  $\text{H}_2\text{O}$ . Es geht nur La in Lsg., vorausgesetzt, dass die Oxyde mindestens  $0,33 \text{ La}_2\text{O}_3$  enthielten (Frerichs, B. 7. 798). — Fraktionelle Fällung mit  $\text{NH}_3$  wurde zur Trennung der Erden und Reindarstellung von La und Di benutzt von Hermann (J. pr. 82. 385), Erk (Z. 2. 7, 104), Cleve (Bl. 21. 196; 39. 287). Di fällt dabei vor La.

Frerichs und Smith (A. 191. 338) versetzten die Nitratlsg. mit ungenügender Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und nach längerem Stehen mit Alk. Fast reines Lanthansulfat fällt aus. Man verjagt den Alk., wiederholt Zusatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Alk. etc., bis auch Didymsulfat sich abzuscheiden beginnt, bringt zur Trockne und glüht vorsichtig. Eiswasser entzieht dem rückbleibenden Didymoxyd als Sulfat anwesendes La. — Trennung mit  $\text{HgO}$  und  $\text{KMnO}_4$ : Winkler, J. p. 95. 410. — Man fällt die Nitrate fraktionell mit Oxalsäure (Zschiesche, J. pr. 107. 70; Bunsen, P. A. 155. 378; ähnlich verfährt Brauner, M. 3. 13), oder man kryst. die Oxalate aus mässig starker  $\text{HNO}_3$  um (Marignac, A. ch. [3] 27. 226; Holzmann, Z. 5. 668). Didymoxalat scheidet sich zuerst ab, immer aber sind viele Wiederholungen nöthig.

Man vermischt die Lsg. der Nitrate mit Ammoniumnitrat und  $\text{HNO}_3$  und erhält durch Abdampfen und Kryst. Doppelnitrate der Erden, von denen das des La die geringste Löslichkeit hat. Durch systematisches Fraktioniren aus  $\text{HNO}_3$  haltender Lsg. erhält man rasch reines La und, wenn auch schwieriger, die Komponenten des Didyms. Vorhandene Yttererden gehen in die Mutterlauge (Auer v. Welsbach, M. 6. 477). Die beste Trennungsmethode für La, Pr und Nd. Vergl. auch Bettendorf, A. 256. 159.

Eigenschaften der Lanthanverbindungen. La bildet nur eine Reihe von Salzen, entsprechend dem Oxyd  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Diese sind vielfach isomorph mit den Cerosalzen. Lanthansalze sind farblos, schmecken süß, adstringirend. Durch  $\text{H}_2\text{S}$  werden sie nicht verändert; Alkalien und Schwefelammonium geben gelatinöse Niederschläge von Hydroxyd oder basischen Salzen.  $\text{NH}_3$  fällt nicht ganz vollständig, besser beim Kochen.  $\text{BaCO}_3$  fällt in der Kälte. Oxalsäure fällt auch in saurer Lsg. sehr vollständig (1 Thl. Oxalat braucht 352 Thle. einer 3,56%igen  $\text{HCl}$  zur Lsg.; Cleve, Bl. [2] 21. 196);  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  geben kryst.,

in konz. Lsg. des Reagens fast ganz unlösl. Niederschläge. Mit Alkalikarbonaten entstehen keine Doppelsalze.

Das Funkenspectrum des La wurde beschrieben von Thalén (Bl. [2] 22. 350, A. ch. [4] 18. 202, Bihang Sv. Vetensk. Akad. Handl. 1873. 12, Nr. 4), Bunsen (P. A. 155. 366), Brauner (M. 3. 1), Bettendorf (A. 256. 159). Ueber Fluorescenz von Salzsgn. durch ultraviolette Strahlen vergl. Soret (C. r. 88. 1077).

Nach Crookes (Ch. N. 56. 62, 81) phosphoresziert nur vorher stark geglühte Lanthanerde in Kathodenstrahlung und zwar braun. Bettendorf (A. 263. 174) erhielt so eine besonders starke grüne Luminescenz mit sehr deutlichen hellen Banden (siehe Tabelle I. c.).

Als AG. adoptirte Meyer-Seubert 138,53 nach Bestimmungen von Brauner, der später (M. 3. 493) 138,28 fand, diese Zahl aber noch nicht für endgültig hält. Cleve (Bl. [2] 39. 151) fand 138,018; Bettendorf (A. 256. 159) 138,28. Neuerlich trat Winkler (B. 24. 890) für eine Erhöhung der AG. um  $\frac{1}{3}$  ein (wegen der wie beim Ce erfolgenden Darstellbarkeit einer H-Verbindung) unter gleichzeitiger Zugrundelegung der älteren (niedrigeren) Bestimmungen des AG. von Rammelsberg, Zschiesche und Erk, wodurch etwa die Zahl 180<sup>IV</sup> (für L) erhalten wird. Dagegen bemerkt Brauner (B. 34. 1328), dass diesen älteren Bestimmungen wohl Y enthaltendes La zu Grunde lag, auch sich die H-Verbindung Winkler's anders deuten lasse.

### Lanthanmetall La.

Aus  $\text{LaCl}_3$  und K (Mosander) oder durch Elektrolyse analog dem Ce (vergl. S. 15), Hillebrandt und Norton (P. A. 156. 473). Beim Erhitzen von  $\text{La}_2\text{O}_3$  mit 3 Mg als inniges Gemenge mit  $\text{MgO}$  (Winkler, B. 23. 787, vergl. bei  $\text{La}_2\text{H}_3$ ).

Sehr ähnlich dem Ce. Härte zwischen Fluss- und Kalkspath. Hämmerbar, lässt sich nicht zu Draht pressen. S. etwas höher als der des Ce. Lässt sich unter KCl umschmelzen und greift dabei Pt und Porzellan erst bei höherer T. an. SG. 6,163, nach dem Umschmelzen 6,049 (Hillebrandt und Norton), spez. Wärme 0,04485 (Hillebrandt, P. A. 158. 71). Thermoelektrisch (T. 0° bis 200°) zwischen Fe und Ce. Mit  $\text{H}_2\text{O}$  als Erregungsflüss. zwischen Fe, Ce und Di, Mg. La läuft an der Luft schneller an, hat aber einen höheren Entzündungspunkt als Ce. Wird von  $\text{HNO}_3$  schwerer als Ce angegriffen. Verhält sich gegen Cl, S, P etc. wie Ce (Hillebrandt und Norton l. c.). Zersetzt kaltes  $\text{H}_2\text{O}$  langsam, heisses stürmisch (Winkler l. c.).

### Lanthan und Wasserstoff.

**Lanthanwasserstoff**  $\text{La}_2\text{H}_3$  [?]. Beim Erhitzen von 212 Thln.  $\text{La}_2\text{O}_3$  mit 48 Thln. Mg in H erfolgt unter Aufglühen rapide Absorption von H und Bildung eines dunkelgrauen Pulvers mit 30,99%  $\text{MgO}$ , 68,29% La und 0,73% H. Dasselbe wird durch die verdünntesten Säuren unter Entwicklung von H, manchmal unter Entzündung des H gelöst (Winkler, B. 24. 890). Nach Abzug des  $\text{MgO}$  ergibt sich die Zusammensetzung zu

98,94% La und 1,06% H, woraus Winkler die Formel  $\text{LaH}_2$  (mit La = 180; ber. 1,10% H) und Brauner (B. 24. 1331) unter Zugrundelegung des gew. AG. des La die Formel  $\text{La}_2\text{H}_3$  (ber. 1,07% H) ableitet.

## Lanthan und Sauerstoff.

**Lanthanoxyd**  $\text{La}_2\text{O}_3$ : 100 Thle. enthalten 85,26 La, 14,74 O. Entsteht beim Glühen von Lanthannitrat, -karbonat, -sulfat oder -oxalat, beim Verbrennen von La; kryst. durch Glühen von Lanthan-karbonat mit Borax neben Lanthanborat (Nordenskjöld, P. A. 114. 617). Weisses Pulver, SG. nach heftigem Weissglühen 6,53 bei 17°, Cleve (Bl. [2] 21. 196), SG. 6,480, spez. Wärme 0,0749, diamagnetisch (Nilson und Pettersson, B. 13. 1459). Vereinigt sich mit  $\text{H}_2\text{O}$  unter Wärmeentwicklung, löst sich auch nach starkem Glühen in Säuren, auch in Lsg. von Ammoniumnitrat selbst in der Kälte (Deville und Damour, C. r. 59. 272). Gibt in Cl geglüht  $\text{LaOCl}$  (Frerichs und Smith, B. 1874, 798), wird durch K nicht reduziert (Mosander), absorbiert bei dunkler Rothglut etwas O, den es bei Weissglut wieder verliert (Cleve, Bl. [2] 39. 151).

Kryst.  $\text{La}_2\text{O}_3$  besteht aus rhombischen Prismen (gemessen), SG. 5,296 bei 16° und reagiert nicht mit warmem  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. in HCl (Nordenskjöld l. c.).

**Lanthanhydroxyd**  $\text{La}(\text{OH})_3$  bei 100° getrocknet (Cleve, Bl. [2] 21. 196). Durch Fällung von Lanthansalzen mit KOH. Aus La oder  $\text{La}_2\text{O}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Weisses Pulver, bläut rothes Lackmuspapier, zieht  $\text{CO}_2$  aus der Luft an und zersetzt Ammoniumsalze beim Kochen (Mosander). Neutralisationswärme für  $\text{HCl} = 3 \times 24990 \text{ cal.}$ , für  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 3 \times 27440 \text{ cal.}$  (Thomson, Therm. Unt. I, 375).

**Lanthanhyperoxyd**  $\text{La}_4\text{O}_9 + x\text{H}_2\text{O}$  oder Lanthanoxyd mit Wasserstoffsuperoxyd  $\text{La}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2$  (?), wird aus Lanthannitrat durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{NH}_3$  gallertig gefällt, sehr zersetzlich (Cleve, Bl. [2] 43. 53). Mosander erhielt ein Peroxyd aus Lanthansalz und  $\text{BaO}_2$ . Ueber das von Hermann (J. pr. 82. 397) durch Glühen von Oxalat oder Nitrat erhaltene Superoxyd (?) vergl. Zschiesche (J. pr. 107. 72), auch Friedrich (B. 7. 798).

## Lanthan und die Halogene.

**Lanthanchlorid**  $\text{LaCl}_3$ : 100 Thle. enthalten 56,62 La, 43,38 Cl. Entsteht beim Abdampfen der mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gemischten Lsg. von Oxyd in HCl und Glühen (Hermann, J. pr. 82. 399; Hillebrandt und Norton, P. A. 156. 467). Auch beim Abdampfen ohne  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im HCl-Strom (Mosander). Kryst. Masse, zerfliesslich.

**$2\text{LaCl}_3 + 15\text{H}_2\text{O}$** . Grosse, farblose, trikline Krystalle (gemessen Marignac, Recherch. 14), lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk., gibt beim Erhitzen an feuchter Luft Oxychlorid (Hermann l. c.). Die wässrige Lsg. verliert im Wasserbade keine HCl, erst bei höherer T. (Zschiesche, J. pr. 107. 65).

**$\text{LaOCl}$** . Durch Erhitzen von  $\text{La}_2\text{O}_3$  in Cl auf 200°. Grauweisse Masse. Wird durch kochendes  $\text{H}_2\text{O}$  nicht verändert (Frerichs, B. 1874. 798).



**$2\text{LaCl}_3 + 3\text{La}_2\text{O}_3$ .** Beim Erhitzen von wasserhaltigem Chlorid an der Luft. Unlös. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Hermann l. c.).

**$4\text{LaCl}_3 + 5\text{SnCl}_4 + 45\text{H}_2\text{O}$ ,** kryst. aus gemischten Lsgn. über  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Grosse, zerfliessliche Krystalle (Cleve, Bl. [2] 31. 195).

**$2\text{LaCl}_3 + 9\text{HgCl}_2 + 24\text{H}_2\text{O}$ .** Farblose, einfach brechende Würfel. Zerfliesslich, lös. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Marignac, Ann. min. [5] 15. 272).

**$\text{LaCl}_3 + 3\text{Hg}(\text{CN})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ .** Wie das Ce-Salz. Seideglänzende Nadeln (Ahlén l. c.).

**$\text{LaCl}_3 + \text{AuCl}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$**  (Cleve, Bl. [2] 21. 196).

**$2\text{LaCl}_3 + 3\text{AuCl}_3 + 21\text{H}_2\text{O}$**  (Frerichs und Smith, A. 191. 356).

**$2\text{LaCl}_3 + 3\text{PtCl}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$ ,** aus  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  und  $\text{LaCl}_3$ . Schiefe, vierseitige Prismen, lös. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Nilson, B. 1876. 1147).

**$\text{LaCl}_3 + \text{PtCl}_4 + 13\text{H}_2\text{O}$ ,** verliert  $9\text{H}_2\text{O}$  über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Cleve l. c.). Marignac's Analyse (Arch. science phys. 50. 212) weist nach Cleve auf  $2\text{LaCl}_3 + 2\frac{1}{4}\text{PtCl}_4 + 27\text{H}_2\text{O}$ . Frerichs und Smith fanden  $2\text{LaCl}_3 + 3\text{PtCl}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ .

**Lanthanhypochlorit (?)  $\text{La}(\text{OCl})_3$**  (Frerichs und Smith, vergl. Cleve, B. 11. 910).

**Lanthanperchlorat  $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ .** Zerfliessliche Nadeln, lös. in Alk. (Cleve, Bl. [2] 21. 196).

**Lanthanbromid  $\text{LaBr}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ .** Aus  $\text{La}_2\text{O}_3$  und  $\text{HBr}$ . Farblose, wohlausgebildete Krystalle, lös. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Cleve, Bl. [2] 22. 196).

**$\text{LaOBr}$ ,** aus  $\text{La}_2\text{O}_3$  und  $\text{Br}$  beim Erhitzen (Frerichs und Smith, A. 191. 357).

**$2\text{LaBr}_3 + 3\text{ZnBr}_2 + 39\text{H}_2\text{O}$**  (36 (?)  $\text{H}_2\text{O}$ ), äusserst hygroskopische Nadeln.

**$2\text{LaBr}_3 + 3\text{NiBr}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$ ,** hygroskopische Nadeln (Frerichs und Smith l. c.).

**$\text{LaBr}_3 + \text{AuBr}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$**  (10  $\text{H}_2\text{O}$ ?). Glänzende dunkelbraune Krystalle, verändert sich nicht über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Cleve, Bl. l. c.).

**Lanthanbromat  $\text{La}(\text{BrO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ ,** aus Bariumbromat und Lanthansulfat. Farblose, hexagonale Prismen, löst sich in 3,5 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $15^\circ$  (Marignac, Ann. min. [5] 15. 274). Gibt beim Glühen  $\text{O}$ ,  $\text{Br}$  und ein Gemenge von Bromid und Oxyd (Rammelsberg, P. A. 55. 65).

**Lanthanzinkjodid  $2\text{LaJ}_3 + 3\text{ZnJ}_2 + 27\text{H}_2\text{O}$ ,** kleine weisse, sehr hygroskopische Nadeln (Frerichs und Smith, A. 191. 358).

**Lanthanjodat  $2\text{La}(\text{JO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ,** aus Lanthansulfat und  $\text{HJO}_3$ . Weisses Niederschlag oder beim Abdampfen reiner Lsg. in glänzenden Krystallen. Wlös. in kaltem, etwas mehr in heissem  $\text{H}_2\text{O}$ . Lös. in warmer  $\text{HCl}$  (Holzmann, J. pr. 75. 349).

**Lanthanperjodat  $\text{La}(\text{JO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,** aus  $\text{HJO}_4$  und Lanthanacetat (nicht aus Nitrat). Undeutlich kryst. Niederschlag (Cleve, Bl. [2] 21. 196).

**Lanthanfluorid  $\text{LaF}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,** gelatinöser Niederschlag (Cleve l. c.).

**$2\text{LaF}_3 + 3\text{HFl}$ ,** aus Lanthansulfat durch  $\text{HFl}$  oder  $\text{H}_2\text{SiFl}_6$ . Voluminöser Niederschlag (Frerichs und Smith, A. 191. 358).

## Lanthan und Schwefel.

**Lanthansulfid  $\text{La}_2\text{S}_3$ .** Man leitet über glühendes  $\text{La}_2\text{O}_3$  mit  $\text{CS}_2$  beladenes  $\text{CO}_2$  (Frerichs und Smith, A. 191. 359) oder auch  $\text{H}_2\text{S}$

(Didier, C. r. 100. 1462). Gelbes Pulver, bildet mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  Hydroxyd und  $\text{H}_2\text{S}$  (Didier).

**Lanthansulfat**  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 + 4(?)\text{H}_2\text{O}$ . Durch Lösen von  $\text{La}_2\text{O}_3$  in wässriger  $\text{SO}_2$  und Aufkochen. Voluminöses Pulver (Cleve, Bl. [2] 21. 196).

**Lanthanhyposulfat**  $\text{La}_2(\text{S}_2\text{O}_6)_3 + 16$  und  $24\text{H}_2\text{O}$ . Grosse, hexagonale Tafeln (Cleve, l. c.).

**Lanthansulfat**  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ . 100 Thle. enthalten 57,56  $\text{La}_2\text{O}_3$  und 42,44  $\text{SO}_3$ . Entsteht bei vorsichtigem Erhitzen des wasserhaltigen Salzes. Weisses Pulver, SG. 3,600, spez. Wärme 0,1182 (Nilson und Petersson, B. 1880. 1459). Löst sich in 6 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von 2 bis  $3^\circ$ , doch muss jede spontane Erwärmung vermieden werden, da sich sonst ein Kuchen von wasserhaltigem Salz bildet, das nur in 43 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. ist. Bei  $23,5^\circ$  lösen 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  42,5 Thle. Salz und bei  $100^\circ$  nur 115 Thle. (Mosander, J. pr. 30. 280). Die wässrige Lsg. gibt beim Verdunsten ein Salz mit 9  $\text{H}_2\text{O}$ . Fügt man zu ges. Lsg. ebensoviel  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , als Salz gelöst ist, und verdampft, so erhält man Krystalle mit 6  $\text{H}_2\text{O}$  (Frerichs und Smith, A. 191. 460). Gibt beim Glühen  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Verliert sein  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $150^\circ$  (Smith, Diss.).

$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ . Sternförmig gruppierte hexagonale Nadeln. Optisch einaxig. Gemessen (Marignac, Recherch. 34; Topsoë, Bihang Sv. Vetensk. Akad. Handl. [2] 5. 21; Descloizeaux, A. Min. [5] 14. 347), völlig isomorph mit dem entsprechenden Ce-Salz (Marignac, Ann. ch. [4] 30. 59); SG. 2,827 (Topsoë), SG. 2,853, spez. Wärme 0,2083 (Nilson und Pettersson, B. 1880. 1459). Lösungswärme +1500 cal. (Thomsen, B. 7. 32). Verliert sein  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $240^\circ$  (Smith).

**Basisches Lanthansulfat** wird aus neutralem Sulfat durch überschüssiges  $\text{NH}_3$  weiss gefällt. Nach Frerichs und Smith  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{La}_2(\text{OH})_6$ , nach Cleve (B. 11. 912)  $(\text{La}_2\text{O}_3)_3\text{SO}_3 + x\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{K}_2\text{SO}_4$ . Kryst. Fällung, wlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , unlösl. in Lsg. von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (Choubine, J. pr. 26. 443; Cleve, Bl. [2] 21. 196). Bei Ueberschuss von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ist der Niederschlag annähernd  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{K}_2\text{SO}_4$ .

$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Weisses, nicht kryst. Pulver, wlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Cleve).

$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Monokline Kryst., gemessen (Marignac, Recherch. 53), gestreifte, abgeplattete Prismen, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ . Verwittert nicht über  $\text{H}_2\text{SO}$  und verliert 7  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$  (Cleve).

## Lanthan und Stickstoff.

**Lanthannitrat**  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ ; 100 Thle. enthalten 37,61  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 37,44  $\text{N}_2\text{O}_5$  und 24,95  $\text{H}_2\text{O}$ . Durch Auflösen von Oxyd in  $\text{HNO}_3$  und freiwilliges Verdunsten der Lsg. erhalten. Grosse, wasserhelle, trikline Säulen. (Gemessen Marignac, Arch. sc. phys. 46. 207.) Llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. (Mosander, J. pr. 30. 280). Verliert über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2,5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Cleve, vergl. Hermann, J. pr. 82. 402). Schmilzt beim Erhitzen und erstarrt, wenn wasserfrei, beim Erkalten zu klarem Glase. Erh. man bis zur beginnenden Zersetzung, so zerstäubt die Masse beim Erkalten zu feinem Pulver (Mosander).

**$\text{La}(\text{NO}_3)_3 + 2(\text{NH}_4)\text{NO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ .** Farblose, monokline Krystalle, isomorph mit dem analogen Didymsalz. (Gemessen Descloizeaux, A. min. [5] 14. 402.) Luftbeständig, verliert sein  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$  (Marignac, Arch. sc. phys. 46. 211).

**$2\text{La}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 24\text{H}_2\text{O}$ .** Hexagonal, rhomboëdrische Krystalle. (Gemessen Carius, J. pr. 75. 354.) Llös. (Holzmann, J. pr. 75. 350).

**$2\text{La}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 24\text{H}_2\text{O}$ ,** isomorph mit obigem Salz (Dammour und Deville, J. 1858. 135). Nach Frerichs und Smith (l. c.) mit  $69\text{H}_2\text{O}$ .

**$2\text{La}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 24\text{H}_2\text{O}$ ,** isomorph mit dem analogen Mg-Salz (Dammour und Deville l. c.).

**$2\text{La}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 36\text{H}_2\text{O}$ ,** hellgrüne, llösl. Krystalle, hygroskopisch (Frerichs und Smith l. c.).

## Lanthan und Phosphor.

**Lanthanphosphit**  $\text{La}_2(\text{PHO}_3)_3$ , Niederschlag (Frerichs u. Smith l. c.).

**Lanthanorthophosphat**  $\text{LaPO}_4$ . Aus  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  und Lanthansulfat als weisser Niederschlag (Frerichs und Smith l. c.). Durch Sättigen von geschmolzenem Phosphorsalz mit Lanthanoxyd (Wallroth, Bl. 39. 316). Klinorhombische Prismen, isomorph mit  $\text{CePO}_4$ . Unlös. in Säuren (Ouvrard, C. r. 107. 37). Auch durch Schmelzen von gefällttem Salz in schillernden Nadelchen (Grandeau, A. ch. [6] 8. 493).

**$\text{La}_2(\text{HPO}_4)_3$  (?)**. Aus Sulfat und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , gelatinöser Niederschlag (Frerichs und Smith, vergl. Cleve, B. 11. 910). Hermann (J. pr. 82. 401) erhielt ein Phosphat  $\text{La}_2\text{O}_3, 2\text{P}_2\text{O}_5$ .

**$2\text{La}_2(\text{PO}_4)_2 + \text{K}_3\text{PO}_4$ .** Aus Kaliumpyro oder -Orthophosphat und entsprechender Menge  $\text{La}_2\text{O}_3$  bei heller Rothglut. Gerade Prismen, isomorph mit dem analogen Ce-Salz. Gibt mit  $\text{NaCl}$  geschmolzen  $\text{LaPO}_4$  (Ouvrard l. c.).

**$2\text{LaPO}_4 + \text{Na}_3\text{PO}_4$ ,** analog dem Kaliumsalz (Ouvrard).

**Lanthanpyrophosphat**  $\text{LaHP}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Die aus  $\text{LaCl}_3$  und Natriumpyrophosphat entstehende Fällung löst sich beim Umschütteln und scheidet sich dann in runden Körnern wieder ab (Cleve l. c.). Frerichs und Smith fanden  $\text{La}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3$ .

**$\text{LaNaP}_2\text{O}_7$ .** Durch Eintragen von  $\text{La}_2\text{O}_3$  in geschmolzenes  $\text{NaPO}_4$  (Wallroth, Bl. 39. 316). Isomorph mit dem analogen Cer-Salz, lösl. in Säuren, gibt mit  $\text{La}_2\text{O}_3$  geschmolzen  $\text{LaPO}_4$  (Ouvrard, C. r. 107. 37).

**Lanthanmetaphosphat**  $\text{La}(\text{PO}_3)_3$ . Durch Fällung (Frerichs u. Smith).

**Anhydrous Lanthanmetaphosphat**  $\text{La}_2\text{O}_3, 5\text{P}_2\text{O}_5$ . Durch Auflösen von  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  in  $\text{HPO}_4$ . Wasserhelle Tafeln, SG. 3,214 (Johnson, B. 22. 977).

## Lanthan und Arsen.

**Lanthanarsenit**  $\text{La}_2(\text{HASO}_3)_3$ . Durch Kochen von  $\text{La}_2\text{O}_3$  mit arseniger Säure. Krystallinisches Pulver (Frerichs und Smith).

**Lanthanarsenat**  $\text{La}_2(\text{HASO}_4)_3$ , gelatinöser Niederschlag (Frerichs und Smith).

## Lanthan und Kohlenstoff.

**Lanthankarbonat**  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Kommt in der Natur als Lanthanit vor (Smith, Sill. Am. J. [2] 16. 230). Das durch Fällung erhaltene gelatinöse Karbonat wird bald kryst. Mosander; Hermann, J. pr. 82. 395), stark magnetisch (Verdet, A. ch. [3] 52. 159).

$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Aus  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{La}_2\text{O}_3$ , kleine sechsseitige Schuppen, löst sich nur spurweise in  $\text{CO}_2$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$ . Verliert beim Glühen alle  $\text{CO}_2$  (Cleve l. c.; Hermann l. c.).

**Lanthancyanid**  $\text{La}(\text{CN})_3$  von Frerichs und Smith, ist nach Cleve (B. 11. 910) nur ein Gemenge von Hydroxyd und Karbonat (vergl. Frerichs und Smith, B. 11. 1151).

$2\text{La}(\text{CN})_3 + 3\text{Pt}(\text{CN})_2 + 18\text{H}_2\text{O}$ , grünlichgelbe Prismen, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , verliert über  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $13\text{H}_2\text{O}$  (Cleve, Czudnowitz, J. pr. 80. 31).

**LaKFe(CN)<sub>6</sub>**, kryst. Niederschlag (Cleve; Wyruboff, A. ch. [5] 8. 444).

**Lanthanrhodanid**  $\text{La}(\text{CNS})_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ , aus Rhodanwasserstoff und  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Zerfliessliche Nadeln, verliert  $3\text{H}_2\text{O}$  über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Cleve, Bl. [2] 21. 196).

$\text{La}(\text{CNS})_3 + 3\text{Hg}(\text{CN})_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ . Weisse Blättchen oder grosse Tafeln. Wlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , leichter in warmem, bei  $110^\circ$  wasserfrei (Cleve).

## Andere Verbindungen.

**Lanthanborat**  $2\text{La}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$  (?). Durch Zusammenschmelzen von  $\text{La}_2\text{O}_3$  und Borax im Porzellanofen neben kryst.  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Nordenskjöld, P. A. 114. 618).

$\text{La}_2\text{B}_6\text{O}_{15} + n\text{H}_2\text{O}$ . Durch Fällung (Cleve, B. 11. 912), nach Frerichs und Smith  $\text{La}_2(\text{B}_4\text{O}_7)_3$ .

Ueber **Lanthanmanganat** und **-permanganat** von Frerichs und Smith vergl. Cleve, B. 11. 910.

**Lanthanluteokobaltsulfat**  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{12} \cdot (\text{SO}_4)_3 + \text{La}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$ , ledergelber Niederschlag (Wing, Sill. Am. J. [2] 49. 363).

**Lanthanchromat**  $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ , gelber, körnig kryst. Niederschlag (Frerichs und Smith).

**Lanthanmolybdat**  $\text{La}_2(\text{HMoO}_4)_3$  und

**Lanthanwolframat**  $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ , gallertige Niederschläge (Frerichs und Smith),  $\text{Na}_3\text{La}_2(\text{WO}_4)_7$ ,  $\text{Na}_6\text{La}_4(\text{WO}_4)_9$ , quadratische Oktaëder auf trockenem Wege (Högbom, Bl. [2] 42. 2).

**Lanthanplatinonitrit**  $\text{La}_2(4\text{NO}_2\text{Pt})_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ , schöne, rothe Krystalle, llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Nilson, J. pr. [2] 16. 241).

**Lanthanplatojodonitrit**  $\text{La}_2(\text{N}_2\text{O}_4\text{J}_2\text{Pt})_3 + 24\text{H}_2\text{O}$  (Nilson, J. pr. 21. 172).

L. Haitinger.

## Neodym Nd und Praseodym Pr.

(Didym Di.)

**Geschichtliches.** Die 1840 von Mosander aus Cerit abgeschiedene Didymerde wurde lange Zeit als einheitlich betrachtet, ihre Verbindungen vielfach untersucht und beschrieben. Spätere Beobachtungen liessen namentlich in der aus Samarskit gewonnenen einen Gehalt an Sm erkennen (s. d.), auch Brauner (M. 3. 487) hielt die Existenz einer vierten Ceriterde Diß, auch eines Diγ für möglich, ohne aber die Beziehung dieser Elemente zum alten Di klar zu legen. Letzteres wurde 1885 von Auer v. Welsbach (M. 6. 477) in zwei neue Elemente Neodym und Praseodym gespalten, welche charakteristische chemische Verschiedenheit zeigen, deren Salze insbesondere zwei völlig verschiedene Absorptionsspectren geben, als deren Summe (bis auf eine fehlende Linie) das der alten Di-Salze anzusehen ist. Auch die Funkenspectren von Nd und Pr sind völlig verschieden.

Krüss und Nilson haben 1888 in verschiedenen Mineralien und Erdenfraktionen einzelne der Absorptionsstreifen fehlend oder mit geänderter Intensität gefunden und schliessen daraus auf die Spaltbarkeit sämtlicher Elemente, die ein Absorptionsspectrum geben. Das alte Di besteht nach ihnen aus acht Elementen Diα bis Diη (B. 20. 2134, 3067; 21. 585; Krüss und Kiewewetter, B. 21. 2310). Vergl. hierüber Bailey, der die Stichhaltigkeit der vorgebrachten Gründe bestreitet (B. 20. 2769, 3325; 21. 1520); auch Thompson (Ch. N. 64. 167). Bettendorf (A. 256. 159) glaubt aus ähnlichen Beobachtungen an Pr-haltigen La-fraktionen auf die Spaltbarkeit des Pr schliessen zu können. — Aus Beobachtungen der Absorptionsspectren verschieden orientirter Krystalle schliesst Bequerel (C. r. 104. 165, 777, 1691; auch A. ch. [6] 14. 257) auf die Inhomogenität der Di-Salze, ohne dass selbe aber nothwendig zur Annahme neuer Elemente führen müsse. — Crookes (Proc. R. Soc. 1886. 502; vergl. auch Soc. 55. 255) wird ebenfalls zur Annahme weiterer Zerlegbarkeit des Di geführt. (Vergl. auch Cl. M. Thompson, Ch. N. 55. 1434.)

Nach mit bedeutenden Mengen von Material ausgeführten Untersuchungen hält aber Auer v. Welsbach die Homogenität von Pr und Nd vollständig aufrecht (Privatmittheilung an den Verfasser).

Die bisher publizirten Untersuchungen über Pr und Nd erstrecken sich nur auf sehr wenige Verbindungen derselben und sind daher in Folgenden auch die über das alte Di vorliegenden Angaben aufgenommen.

Ueber Vorkommen und Abscheidung der Di-Verbindungen siehe bei Ce und La, auch Krüss (A. 265. 1 mit einer Zusammenstellung von Absorptionsspectren nach verschiedenen Methoden getrennter Erdenfraktionen). Vom Sm wird Di nach Cleve (Actes de la Société des sciences d'Upsale 1885, auch Bl. [3] 43. 359) durch vielfache Fraktionirung mit  $\text{NH}_3$  befreit. Nur diese neueren Angaben Cleve's beziehen sich auf so gereinigtes Di. Ausserdem seien hervorgehoben:

Mosander, J. pr. 30. 276; P. A. 56. 504; Holzmann, J. pr. 84. 81; Hermann, J. pr. 82. 385; Zschiesche, J. pr. 101. 65; Marin-gnac, A. ch. [3] 27. 209; [3] 38. 148; A. 71. 306; 88. 232; A. min. [5] 15. 272; French Smith, über Di und La. Diss. Göttingen 1876; Frerichs, 7. 798; Frerichs und Smith, A. 191. 331; B. 11. 1151; über diese Abhandlung vergl. jedoch Cleve, B. 11. 910; Brauner, M. 3. 15, 387; Cleve, Bihang Sv. Vetensk. Akad. Handl. 2 Nr. 8, auch Bl. [2] 21. 246; Topsoë, Bl. [2] 22. 353.

Eigenschaften. Die Di-Verbindungen sind in der Regel roth-violett und geben ein Absorptionsspectrum, das zuerst von Gladstone (Soc. quart. J. 10. 219; J. pr. 73. 380) beobachtet wurde. Lage und Intensität der Streifen werden beeinflusst von der Natur des Salzes, dem Grade der Verdünnung und bei Anwendung polarisirten Lichtes und von Krystallen von der Orientirung der letzteren (Bunsen, P. A. 128. 100, vergl. insbesondere die eingehenden Untersuchungen Becquerels, C. r. 102. 106; 103. 198; 104. 165, 777, 1691; auch A. ch. [6] 14. 257). — Veränderungen durch Erwärmen der Lsg. Hartley (Ch. N. 29. 148; Proc. R. Soc. 22. 241). — Veränderungen durch die Acidität Lecoq de Boisbaudran und Smith (C. r. 88. 1167). — Inkongruenz der Spectren konz. Lsg. und verd. Lsg. in längerer Schicht Lippich (Fr. 15. 424). Grenze der Erkennbarkeit  $\frac{1}{54545}$  Di in 52 cm langer Schicht (Bührig, J. pr. [2] 12. 209). Anwendung zur quantitativen Bestimmung Bahr und Bunsen (A. 137. 1). Ueber das Absorptionsspectrum des Di vergleiche ausser obigen, den eingangs und bei Sm citirten Abhandlungen noch folgende: Erk, Z. 7. 107; Erdmann, J. pr. 85. 395; Bunsen, P. A. 155. 230, 366; Demarcay, C. r. 102. 1551; 104. 580; 105. 276; Delafontaine, C. r. 87. 634; A. 135. 194; Thalèn, Beiblätter 7. 893; Sv. Vetensk. Akad. Handl. 1873; Brauner, M. 3. 1; Crookes, Ch. N. 54. 27; Becquerel, Streifen im Infraroth C. r. 96. 1215; Soret, C. r. 91. 378; Streifen im Ultraviolett C. r. 88. 422.

Fluorescenz von Di-Lsg. durch ultraviolette Strahlen Soret, C. r. 88. 1079.

Ueber das „Emissionsspectrum“ der Didymerde vergl. Nd und Pr.

Funkenspectrum: Bunsen (P. A. 155. 378); Thalèn (Sv. Vetensk. Akad. Handl. 1873. 12. A. ch. [4] 18. 202).

Gegen Reagentien verhalten sich die Verbindungen des Di analog denen des Ce und La und sei hier noch auf das bei der Trennung dieser Elemente Erwähnte verwiesen. — Als AG. wurde von Meyer und

Seubert 145,0 angenommen, seitdem von Brauner (M. 3. 500) zu 145,42 und Marignac (Soret, C. r. 88. 422) zu 145,2 bestimmt. Das SG. der Salze ist im Allgemeinen kleiner, das MV. grösser als das des Sm (Cleve, Bl. 43. 359).

### Didymmetall Di.

Di wird erhalten durch Elektrolyse von schmelzendem  $\text{DiCl}_3$ , aber schwieriger als Cer (Hillebrandt und Norton, P. A. 156. 473). Bildet sich auch (?) aus  $\text{DiCl}_3$  und K (Marignac, A. 88. 234). Gelblichweiss, sehr ähnlich dem La. zeigt im reflektirten Lichte keine Absorptionsstreifen. Schmilzt schwieriger als Ce und La. SG. 6,544 (Hillebrandt und Norton l. c.); spez. Wärme 0,04563 (Hillebrandt, P. A. 158. 71). Thermoelektrisch bei  $0^\circ$  bis  $200^\circ$ , zwischen Ce und Mg. — Mit  $\text{H}_2\text{O}$  als Erregungsflüssigkeit + gegen Zn, Ce, La, — gegen Mg. Oxydirt sich an der Luft, verbrennt aber erst beim Erhitzen und mit grossem Glanz, ebenso in Cl, schwieriger in Br, J, nicht in S, P, Cy (Hillebrandt und Norton l. c.).

### Didym und Sauerstoff.

**Didymoxyd**  $\text{Di}_2\text{O}_3$ . Das durch Glühen von Di-Salzen erhaltene Oxyd enthält wechselnde Mengen von Hyperoxyd, welches bei Weissglut oder durch H in Oxyd verwandelt wird.

Grauliches Pulver, SG. 7,179 (Cleve, Bl. [2] 43. 359), SG. 6,950; spez. Wärme 0,0810, magnetisch (Nilson und Pettersson, B. 13. 1459). Oxydirt sich nicht höher beim Glühen an der Luft, H ist ohne Wirkung (Marignac, A. 88. 236). Zieht  $\text{CO}_2$  aus der Luft an, lösl. in Säuren. Löst sich in einer Lsg. von Ammoniumnitrat (Deville und Damour, C. r. 59. 272).

**Didymhydroxyd**  $\text{Di}(\text{OH})_3$  entsteht aus  $\text{Di}_2\text{O}_3$  durch warmes  $\text{H}_2\text{O}$  in 2 bis 3 Tagen (Marignac l. c.), oder durch Fällung der Salze durch Alkalien als gallertiger Niederschlag. Neutralisationswärme: mit  $\text{HCl} = 3 \times 23980 \text{ cal.}$ , mit  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 3 \times 25720 \text{ cal.}$  (Thomson, Therm. Unters. I, 375).

**Didymperoxyd.** Ueber dieses liegen in allen eingangs zitirten Abhandlungen über Di (vergl. insbesondere Brauner, M. 3. 1 und Cleve, Bl. 43. 359) sehr widersprechende Angaben vor, welche sich durch die Beobachtung Auer v. Welsbach's (l. c.), dass nur Pr leicht ein Superoxyd bildet, erklären. Aus Di-Salz und  $\text{H}_2\text{O}_2$  erhielt Cleve  $\text{Di}_4\text{O}_9$ , (Bl. 3. 43, 359) und Brauner (M. 3. 17)  $\text{Di}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

### Didym und die Halogene.

**Didymchlorid**  $\text{DiCl}_3$ . Entsteht neben Oxychlorid durch Lösen von Oxyd in  $\text{HCl}$ , Abdampfen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Schmelzen. Strahlige Krystallmasse, zerfliesslich, lösl. in Alk. Die Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  gibt beim Abdampfen Oxychlorid (Marignac, A. 88. 237).

$\text{DiCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Grosse blauviolette Tafeln. Monoklin gemessen (Marignac). Zerfliesslich, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. SG. 2,287 (Cleve).

**DiOCl.** Durch Erhitzen von  $\text{Di}_2\text{O}_3$  in Cl. Graues Pulver (Frerichs, B. 7. 799); zersetzt sich beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Fr. Smith, Diss.). SG. 5,721 (Cleve).

**$2\text{DiOCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ .** Weisses Krystallpulver (Marignac l. c.).

**$2\text{DiCl}_3 + 2\text{SnCl}_4 + 21\text{H}_2\text{O}$ .** (Cleve, Bl. [2] 31. 195).

**$2\text{DiCl}_3 + 9\text{HgCl}_2 + 24\text{H}_2\text{O}$ .** Zerfliessliche Würfel (Marignac, A. min. [5] 15. 272).

**$\text{DiCl}_3 + 3\text{HgCy}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ .** Wie das Cersalz (Ahlén l. c.).

**$\text{DiCl}_3 + \text{AuCl}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ .** Grosse, gut ausgebildete Krystalle. SG. 2,663 (Cleve, Bl. 43. 359);  **$2\text{DiCl}_3 + 3\text{AuCl}_3 + 21\text{H}_2\text{O}$**  (Frerichs und Smith, A. 191. 340).

**$2\text{DiCl}_3 + 3\text{PtCl}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$  und  **$\text{DiCl}_3 + 2\text{PtCl}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ ,** lösl. Krystalle (Nilson, B. 1876. 1147).**

**$2\text{DiCl}_3 + 2\text{PtCl}_4 + 21\text{H}_2\text{O}$ ,** braune Prismen, zerfliesslich. SG. 2,689 (Cleve);  **$2\text{DiCl}_3 + 3\text{PtCl}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$**  (Frerichs und Smith l. c.).

**Didymhypochlorit (?)  $\text{Di}(\text{ClO}_3)_3$**  (Frerichs und Smith).

**Didymperchlorat  $\text{Di}(\text{ClO}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ ,** sehr zerfliesslich (Cleve).

**Didymbromid  $\text{DiBr}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ .** Grosse, sehr zerfliessliche Krystalle. SG. 2,810 (Cleve, Bl. 43. 359).

**$\text{DiBr}_3 + 3\text{ZnBr}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ ,** grosse tafelförmige Krystalle, sehr zerfliesslich (Cleve l. c.). Frerichs und Smith fanden  **$2\text{DiBr}_3 + 3\text{ZnBr}_2 + 36\text{H}_2\text{O}$ .**

**$2\text{DiBr}_3 + 3\text{NiBr}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$**  (Frerichs und Smith).

**$\text{DiBr}_3 + \text{AuBr}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ ,** grosse, fast schwarze, sehr zerfliessliche Krystalle, SG. 3,304 (Cleve l. c.).

**Didymbromat  $\text{Di}(\text{BrO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ .** Hexagonale Prismen (Gemessen, Marignac, A. Min. 15. 274). Luftbeständig, schmilzt unter  $100^\circ$ .

**Didymzinkjodid  $2\text{DiJ}_3 + 3\text{ZnJ}_2 + 24\text{H}_2\text{O}$**  (Frerichs und Smith).

**Didymjodat  $\text{Di}(\text{JO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ ,** amorpher Niederschlag (Cleve l. c.).

**Didymperjodat  $\text{Di}(\text{JO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ ,** amorpher, bald körnig werdender Niederschlag. SG. 3,758 (Cleve l. c.).

**Didymfluorid  $\text{DiFl}_3 + 3\text{HFl}$ ,** aus Didymsalzen durch HFl gefällt, gelatinös (Frerichs und Smith),  **$2\text{DiFl} + \text{H}_2\text{O}$**  (Cleve, B. 1878. 910).

**$4\text{DiFl}_3 + 3\text{KFl} + 3\text{H}_2\text{O}$ ;  **$2\text{DiFl}_3 + 2\text{KFl} + \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ ;  **$2\text{DiFl}_3 + \text{KFl} + \text{H}_2\text{O}$**  von Brauner (M. 3. 24), aus Didymhyperoxyd und Kaliumhydrofluorid erhalten.****

## Didym und Schwefel.

**Didymsulfid  $\text{Di}_2\text{S}_3$ .** Durch Glühen von  $\text{Di}_2\text{O}_3$  in mit  $\text{CS}_2$  beladenem H. Bräunlichgraues Pulver, das durch  $\text{H}_2\text{O}$  und Säuren zersetzt wird. Verglimmt beim Erhitzen an der Luft (Marignac, A. 88. 237).

**$\text{Di}_2\text{O}_3\text{S}$ .** Durch Glühen von  $\text{Di}_2\text{O}_3$  mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und S und Auslaugen der Schmelze mit  $\text{H}_2\text{O}$ . Grauweisses Pulver, lösl. in Säuren (Marignac).

**Didymsulfat  $\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ .** Durch Lösen von  $\text{Di}_2\text{O}_3$  in wässriger  $\text{SO}_2$  und anhaltendes Kochen der Lsg. (Marignac, A. 88. 241). Weisses kryst. Pulver, verliert im Vakuum  $3\text{H}_2\text{O}$  (Cleve).

**Didymdithionat  $\text{Di}_2(\text{S}_2\text{O}_6)_3 + 24\text{H}_2\text{O}$ .** Aus Sulfat und  $\text{Ba}_2\text{S}_2\text{O}_6$ . Grosse, durchsichtige, hexagonale Krystalle (Cleve), gemessen (Topsoë, Bihang Sv. Vetensk. Akad. Handl. 2. Nr. 5. 20).



**Didymsulfat**  $\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3$ , aus wasserhaltigem Salz durch Erhitzen auf  $200^\circ$  (Marignac l. c.). Verträgt dunkle Rothglut (Brauner, M. 3. 14). SG. 3,735, spez. Wärme 0,1187 (Nilson und Pettersson, B. 13. 1459) SG. 3,667 (Cleve, Bl. [2] 43, 359). Löst sich leichter und reichlicher in heissem und in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  als wasserhaltiges Salz. Eine kalt gesättigte Lsg. enthält nach dem Erwärmen auf

12	18	25	38	50° nur noch
43,1	25,8	20,6	13,0	11,0 Thle. $\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3$

für 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  (Marignac, A. 88. 242).

Ueberlässt man eine Lsg. der freiwilligen Verdunstung, so kryst. ein Salz mit 8 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , bei langsamem Erwärmen auf dem Wasserbade ein Salz mit 9 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ ; bei höherer T. kryst. ein Salz mit  $6\text{H}_2\text{O}$  (Marignac l. c.) oder  $5\text{H}_2\text{O}$  (Cleve).

$\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ , glänzende Prismen, zieht an der Luft  $3\text{H}_2\text{O}$  an (Cleve, Bl. [2] 43. 359).

$\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ . 100 Thle. Lsg. von  $18^\circ$  enthalten davon eine 16,4 wasserfreiem Salz entsprechende Menge (Marignac).

$\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Glänzende, rein rosenrothe Krystalle, nicht isomorph mit dem analogen Cersalz (Marignac, A. ch. [3] 27. 227; A. 71. 306 und 88. 232). Isomorph mit dem analogen Cd- und Y-Salz (Rammelsberg, J. pr. 85. 79), dem Er-Salz (Topsoë l. c.). Vergl. jedoch Kopp (B. 12. 913). SG. 2,828 bei  $15^\circ$  (Cleve); 2,7153 bei  $8^\circ$  (Bunsen, P. A. 128. 100); 2,878 (Nilson und Pettersson l. c.); spez. Wärme 0,948 (Nilson und Pettersson l. c.). Ges. Lsg. enthält bei

19°	40°	50°	100°
11,7	8,8	6,5	1,6 $\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3$

(Marignac, A. 88. 242). Verliert kein  $\text{H}_2\text{O}$  im Vakuum, bei  $200^\circ$  wasserfrei.

$\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ , Lösungswärme ( $8,82 \text{ H}_2\text{O}$ ) = +6320 cal. (Thomson III. 190).

**Basisches Didymsulfat**  $\text{Di}_2\text{O}_3\text{SO}_3$ , aus  $\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3$  bei heller Rothglut, eventuell unzersetzt neutrales Sulfat kann durch  $\text{H}_2\text{O}$  ausgezogen werden. Löst sich langsam in verd.  $\text{HCl}$  (Marignac l. c.).

$\text{Di}_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_3$ , aus neutral. Sulfat durch  $\text{NH}_3$  gefällt (Frerichs und Smith); enthält nach Cleve (B. 11. 910) auf  $5\text{Di}_2\text{O}_3$  nur  $3\text{SO}_4$ .

$\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$ . Durch Füllen mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und anhaltendes Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Marignac l. c.).

$\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{K}_2\text{SO}_4$ . Aus kalten Lsgn. der Komponenten. Kryst. Niederschlag. Lösl. bei  $18^\circ$  in 83 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ , unlösl. in kalter konz. Lsg. von  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , beim Kochen gehen auf 1 ccm 55 mg  $\text{Di}_2\text{O}_3$  in Lsg. (Cleve, Bl. [2] 21. 246).

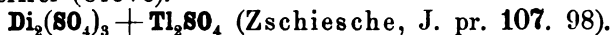
$\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{K}_2\text{SO}_4$ , aus kochender Lsg.

$2\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3 + 9\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  (Cleve, Bl. [2] 43. 359).

$\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , amorph, lösl. in 200 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  (Marignac). Damit ges. konz. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  enthält in 1 ccm 70 mg  $\text{Di}_2\text{O}_3$  (Cleve).

$\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Krystallpulver, monosymmetrisch gemessen, SG. 2,575 (Cleve l. c.), lösl. in  $18\text{H}_2\text{O}$ , etwas schwerer in

Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Verliert  $6\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$  (Marignac), bei  $120^\circ$  wasserfrei (Cleve).



### Didym und Stickstoff.

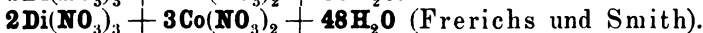
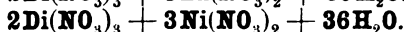
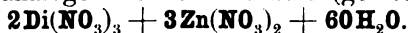
**Didymnitrat**  $\text{Di}(\text{NO}_3)_3$ . Durch Lösen von Oxyd in  $\text{HNO}_3$ , Abdampfen und Schmelzen.

Lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk., nicht in Ae., doch wird die Lsg. in Alk. durch Ae. nicht getrübt (Marignac, A. ch. [3] 38. 161).

$\text{Di}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ , grosse, violette, trikline Prismen, gemessen (Marignac, Arch. Sc. phys. [2] 46. 209; Topsoë l. c.), SG. 2,249 (Cleve), bei  $170^\circ$  wasserfrei (Zschiesche, J. pr. 107. 78).

$2\text{Di}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{N}_2\text{O}_5$ . Durch Erhitzen des Nitrates in H bis keine rothen Dämpfe mehr weggehen (Becquerel, A. ch. [6] 14. 257).

$\text{Di}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ , kleine, rosenrothe Krystalle, isomorph dem analogen Ce- und La-Salz (gemessen Marignac).



### Didym und Phosphor.

**Didymphosphit**  $\text{Di}(\text{HPO}_3)_3$  (Frerichs und Smith).

**Didymorthophosphat**  $\text{DiPO}_4$ , analog und isomorph dem Ce-Salz.

Ebenso:

$\text{DiPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , aus Nitrat und  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (Frerichs und Smith) oder  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und Kochen oder starkes Verdünnen als Niederschlag. Unlös. in  $\text{H}_2\text{O}$ , wlösl. in verd. Säuren, lösl. in konz. Säuren. Wird durch Schmelzen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  schwierig zerlegt (Marignac).

$\text{Di}_2\text{H}_3(\text{PO}_4)_3$ , aus Sulfat und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Frerichs und Smith).

$\text{DiH}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (Hermann, J. pr. 82. 392).

$2\text{DiPO}_4 + \text{K}_3\text{PO}_4$  und  $2\text{DiPO}_4 + \text{Na}_3\text{PO}_4$  (Ouvrard, C. r. 107. 37).

**Didympyrophosphat**  $\text{Di}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  (Cleve, Bl. 21).

$\text{Di}_2\text{H}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  (Frerichs und Smith).

$\text{DiNaP}_2\text{O}_7$  (Ouvrard l. c.).

**Didymmetaphosphat**  $\text{Di}(\text{PO}_3)_3$  (Frerichs und Smith).

$\text{Di}_2\text{O}_3 \cdot 5(\text{P}_2\text{O}_5)_6$ . SG. 3,345 (Cleve, Bl. [2] 43. 359).

### Didym und Arsen.

**Didymarsenit und -arsenat**,  $\text{Di}_2(\text{HASO}_3)_3$  und  $\text{Di}_2(\text{HASO}_4)_3$  (Frerichs und Smith l. c.).

### Didym und Kohlenstoff.

**Didymkarbonat**  $\text{Di}_2(\text{CO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Aus Oxyd,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$ . Krystallpulver, unlös. in  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (Cleve).

$\text{Di}_2(\text{CO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Durch Fällung und Trocknen im Vakuum. Voluminöser Niederschlag (Marignac). Cleve erhielt durch Stehen von Didymnitrat mit  $\text{NH}_3$  Täfelchen mit  $8\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Di}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ , aus Di-Salz und überschüssigem  $\text{KHCO}_3$ . Bald kryst. werdender Niederschlag (Cleve l. c.).

$\text{Di}_2(\text{CO}_3)_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ . Krystallpulver aus der flockigen Fällung von Didymnitrat und überschüssigem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  beim Stehen in der Kälte.

$\text{Di}_2(\text{CO}_3)_3 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ , wie obiges beim Stehen in der Wärme.

$\text{Di}_2(\text{CO}_3)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (Cleve l. c.).

Didymrhodanid  $\text{Di}(\text{CNS})_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ , zerfliessliche Nadeln.

$\text{Di}(\text{CNS})_3 + 3\text{Hg}(\text{CN})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  wösl. (Cleve).

Didymplatincyantür  $\text{Di}(\text{CN})_3, 3\text{Pt}(\text{CN})_2 + 18\text{H}_2\text{O}$  (Cleve).

Kaliumdidymeisencyantür  $\text{DiKFe}(\text{CN})_6 + 4\text{H}_2\text{O}$  (Cleve, Wyruboff, A. ch. [5] 8. 444).

## Andere Verbindungen.

Didymborat  $\text{DiBO}_3$ . Durch Schmelzen von  $\text{Di}_2\text{O}_3$  mit Borax und Ausziehen mit angesäuertem  $\text{H}_2\text{O}$ . Kleine Prismen, SG. 5,700 (Cleve l. c., vergl. Nordenskjöld, P. A. 114. 618). Durch Fällung nach Frerichs und Smith  $\text{Di}_2(\text{B}_4\text{O}_7)_3$ .

$\text{Di}(\text{MnO}_4)_3$  [?] und  $\text{Di}(\text{MnO}_4)_3 + 21\text{H}_2\text{O}$  [?] (Frerichs und Smith).

$\text{Di}_2(\text{CrO}_4)_2$  (Frerichs und Smith).

$\text{Di}_2(\text{MoO}_4)_3$  (Frerichs und Smith). Nach Cossa (C. r. 98. 990); durch Schmelzen des gefällten Salzes in Krystallen, die vollkommen isomorph mit dem Bleisalz, kann auch mit diesem zusammen kryst.

$\text{Di}_2(\text{WO}_4)_6$ . Niederschlag, ist bei  $100^\circ$  wasserfrei. Daraus durch Schmelzen mit  $\text{NaCl}$  in glasglänzenden, rosenrothen, doppelbrechenden Krystallen von den Formen des Scheelits. SG. 6,69 bei  $19^\circ$ . Spez.

Wärme 0,0831 entsprechend einer Molekulargrösse  $\text{DiWoO}_4$  (Cossa, G. 9. 118; 10. 465).

$\text{Na}_3\text{Di}(\text{WO}_4)_3$  und

$\text{NaDi}(\text{WO}_4)_2$  Högbom (Bl. [2] 42. 2).

$\text{DiVO}_4$ , Niederschlag; auf trockenem Wege gewonnen, schweres Pulver, SG. 4,961.

$\text{Di}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ , monosymm. Krystalle, SG. 2,494 (Cleve).

$\text{Di}_2(\text{N}_2\text{O}_4\text{J}_2\text{Pt})_3 + 24\text{H}_2\text{O}$ , gelbgrüne Krystalle, zerfliesslich (Nilson, B. 11. 879).

## Neodym.

Nd (AG. 140,8).

Hauptbestandtheil des Didyms. Die Reindarstellung der Nd-Verbindungen ist ziemlich schwierig. Man unterwirft zunächst die Ammoniumdoppelnitrate cerfreier Ceriterden einer sorgfältigen fraktionirten Kryst. aus  $\text{HNO}_3$ -haltiger Lsg. (vergl. S. 28), bis man Fraktionen erhält, welche selbst in konz.  $\text{HNO}_3$  ziemlich leicht lösl. sind. Die löslichsten

Kryst. werden nach eventueller Abscheidung von Spuren von Ce und Y in die etwas schwerer lösl. Na- oder  $\text{NaNH}_4$ - Doppelsalze verwandelt und weiter fraktioniert.

Nd-Salze sind Salzen des „Didyms“ sehr ähnlich, sie sind roth-violett gefärbt und besitzen charakteristische Absorptionsspectra (Auer v. Welsbach, M. 6. 477).

Nach Bahr und Bunsen (A. 131. 255; 137. 16) gibt glühende Didymmerde — besonders deutlich nach Befeuchten mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  — Licht, das ein discontinuirliches Spectrum aufweist und dessen helle Banden zusammenfallen mit den dunklen Banden des Absorptionsspectrums von Di-Salzsgn. Das von Bahr und Bunsen gezeichnete Emissionsspectrum der Didymmerde stimmt mit jenem des  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  überein, dieses wird durch Zusatz von Erbinerde völlig verändert, doch zeigt sich nach Befeuchten mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  wieder das ursprüngliche Spectrum (Auer v. Welsbach).

Längere Zeit in der Flamme ausgeglühtes Neodymoxyd gibt jedoch nur noch ein undeutliches Bandenspectrum, dagegen tritt dieses mit ausserordentlicher Schärfe auf beim Glühen von Gemischen mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und selbst ganz wenig  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ertheilt grösseren Mengen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  die Fähigkeit, discontinuirliches Licht auszustrahlen. Die Wahrnehmbarkeit einer grösseren Anzahl von Banden lässt die Nichtübereinstimmung mit den dunklen Absorptionsbanden von Lsgn. deutlich erkennen. Ein Gemisch von  $\text{MgO}$  mit  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  zeigt ähnliche, aber nicht ganz identische Banden wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (Haitinger, M. 12. 362).

Funkenspectrum des Nd, A. v. Welsbach (l. c.). Als AG. ergab eine vorläufige Bestimmung 140,8.

**Neodymoxyd**  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Nd scheint nur ein Oxyd zu bilden, dieses ist nach heftigem Glühen bläulich und llösl. in Säuren (Auer v. Welsbach, M. 6. 477).

## Praseodym.

Pr (AG. 143,6).

Bei Fraktionirung der Ammoniumdoppelnitrate erhält man Pr-Salz in den Fraktionen zwischen Nd und La. Pr bildet intensiv lauchgrün gefärbte Salze, die ein Absorptionsspectrum geben, auch kommt ihm ein charakteristisches Funkenspectrum zu (Auer v. Welsbach, M. 6. 477).

Glühende Praseodymerde gibt kein Emissionsspectrum; im Gemisch mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dagegen ein sehr deutliches (Haitinger, M. 12. 362 vergl. bei Nd).

Die vorläufige Bestimmung des AG. ergab 143,6. Nach einer Privatmittheilung Auer v. Welsbach's an den Verfasser gibt Pr zwei Reihen von Salzen. Die Praseodymisalze sind leicht zersetzlich.

**Praseodymoxyd**  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ , durch Reduktion von  $\text{Pr}_4\text{O}_7$ . Zeigt kein Emissionsspectrum. Grünlichweiss, llösl. in Säuren.

**Praseodymioxyd**  $\text{Pr}_4\text{O}_7$ . Durch Glühen des Nitrates oder Oxalates. Dunkelbraunes Pulver, leicht reduzirbar, löst sich in Säuren unter Entwicklung von O. Heisses Oxyd entzündet ein Gemisch von Leuchtgas und Luft (Auer v. Welsbach l. c.).

L. Haitinger.

## Erbium.

Er; AG. 166; W. 3.

### Holmium Ho, Thulium Tm, Dysprosium Dy.

Ueber Vorkommen, ältere Geschichte etc., auch über Trennungsmethoden vergl. das über Yttererden im Allgemeinen Gesagte, S. 1 ff.

Als Erbinerde definirt Cleve 1880 (C. r. 91. 381) jene der Ytteriterden, die am schönsten rosa gefärbt ist, ihr kommt ein Emissionsspectrum und charakteristisches Absorptionsspectrum zu. Sie ist sehr schwer von zwei anderen Erden zu trennen, von denen Holminerde der Yttererde und Thulinerde der Ytterbinerde näher steht (Cleve, C. r. 89. 478; 91. 328). Soret hatte schon früher (Arch. d. sciences phys. 63. 99, 101 in der alten Erbinerde eine neue Erde X vermuthet, deren Absorptionsspectrum mit dem für Holminerde angegebenen übereinstimmt, vergl. Cleve (C. r. 91. 328), Soret (C. r. 91. 378). 1886 hat Lecoq de Boisbaudran aus dieser alten Holminerde das Oxyd des Dysprosiums abgeschieden (C. r. 102. 1003). Nach Crookes (Ch. N. 54. 13) ist Dy noch complex. Nach Krüss und Nilson (S. 35) besteht Er aus  $Er\alpha$ ,  $Er\beta$ ; Tm aus  $Tm\alpha$ ,  $Tm\beta$  und Ho und Dy zusammen aus sieben Elementen  $X\alpha$  etc. und diese neuen Elemente kommen in verschiedenen Mineralien in verschiedenen Kombinationen vor.

Es sei hier nochmals erwähnt, dass das heutige Erbium ein Gemengtheil von Mosanders und Delafontaines Terbium war. Später wurde es untersucht von Bahr und Bunsen (A. 137. 1), von Marignac (Arch. d. sciences phys. [2] 61. 283) und von Höglund (On Erbinjorden. Diss., Stockholm 1872). Letzterer beschrieb viele Verbindungen, die aber zum überwiegenden Theile aus solchen des später entdeckten Yb bestanden (s. d.). Ueber Darstellung der alten Erbinerde vergl. bei Y S. 5. Zur Trennung von Er, Th, Ho benutzte Cleve (C. r. 89. 478) mehrhundertfache Reihen von Nitratersetzungen, wobei Er in die mittleren Fraktionen eingeht. Lecoq de Boisbaudran (C. r. 102. 902, 1003) hat durch zahllose Fraktionirungen mit  $NH_3$  Ho und Dy geschieden. Fraktionirt man mit  $K_2SO_4$ , so scheidet sich Dy vor Ho und dieses vor Er aus (C. r. 102. 1005). Soret (C. r. 89. 54) fand die Erbinerde des Samarskits etwas reicher an Ho als die des Gadolinit.

Er-Salze sind rosenroth und geben ein Absorptionsspectrum, be-

schrieben von Bahr und Bunsen (P. A. 156. 366, altes Er.); von Thalèn (C. r. 91. 376); Soret, Streifen im Ultraviolett (C. r. 91. 378); Becquerel (C. r. 88. 422), Streifen im Infraroth (C. r. 96. 1215). Emissionsspectrum der glühenden Erde zeigt helle Linien an Stelle der dunkeln des Absorptionsspectrums, zuerst beobachtet von Bahr (A. 135. 376), beschrieben von Bahr und Bunsen (P. A. 155. 366; vergl. Thalèn, C. r. 91. 326); es nimmt durch Phosphorsäure an Intensität zu, die Lage der Streifen wird aber dadurch und durch Borsäure nach Lecoq de Boisbaudran (C. r. 76. 1080) merklich verändert. Phosphoreszenzspectrum: Crookes (C. r. 102. 506); Absorptionsspectrum des Ho: Soret (C. r. 91. 378); Becquerel (C. r. 96. 1215); Lecoq de Boisbaudran (C. r. 102. 1003); auch des Dy. Absorptionsspectrum des Tm: Cleve (C. r. 91. 328); Thalèn (C. r. 91. 376; auch Emissions- und Funkenspectrum).

Für das AG. gibt Meyer Seubert die von Cleve (C. r. 91. 381) gefundene Zahl 166. Sie bezieht sich auf ein noch Spuren von Ho und Tm haltendes Er. Das AG. des alten Ho ist kleiner als 165, das AG. des Tm im Maxim. 170,7 Cleve (C. r. 91. 328).

Von Verbindungen der reinen Elemente sind nur solche des Er von Cleve (C. r. 91. 381) beschrieben worden. Thuliumoxyd ist weiss.

**Erbiumoxyd**, Erbinerde,  $\text{Erbia Er}_2\text{O}_3$ ; 100 Thle. enthalten 87,40 Er, 12,600. Schön rosafarben, löst sich langsam in Säuren (Cleve l. c.). SG. 8,640; spez. Wärme 0,0650, magnetisch (Nilson und Pettersson, B. 13. 1459). Strahlt beim Glühen intensives grünliches Licht aus, ist unschmelzbar und nicht flüchtig. Verbindet sich nicht mit  $\text{H}_2\text{O}$ , wird von H nicht reduziert (Bahr und Bunsen, A. 137. 1).

**Erbiumsuperoxyd**  $\text{Er}_4\text{O}_9$  oder  $\text{Er}_2\text{O}_5 + x\text{H}_2\text{O}$ , vielleicht  $\text{Er}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2$  (?). Aus Er-Salzen durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  als rosenfarbener Niederschlag gefällt (Cleve, Bl. 2. 43. 53).

**Erbiumsulfat**  $\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3$ ; 61,32  $\text{Er}_2\text{O}_3$  und 38,68  $\text{SO}_3$ . SG. 3,678; spez. Wärme 0,1040 (Nilson und Pettersson l. c.).

**$\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$** . Luftbeständige Krystalle, SG. 3,180; spez. Wärme 0,1808 (Nilson und Pettersson).

**$\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$**  und

**$\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$** , lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Cleve l. c.).

**Erbiumnitrat**  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Grosse, luftbeständige Krystalle (Cleve l. c.).

**Erbiumplatincyänür**  $\text{Er}_2\text{Pt}_3(\text{CN})_{12} + 21\text{H}_2\text{O}$ . Rothe Prismen mit violettlem und grünem Reflex (Cleve l. c.).

Es seien hier noch die Formeln früher untersuchter, unreiner Er-Präparate angeführt. (Nach Bahr und Bunsen, A. 137. 1. Höglund, On Erbinjorden (Diss.), auch Cleve und Höglund, Bl. [2] 18. 193; Cleve, Bl. [2] 21. 344; Marignac, Arch. Sc. phys. [2] 61. 283).

Er (H.)

$\text{Er}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  (H.)

$\text{ErCl}_3$  (H.)

$\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (H.)

$\text{ErCl}_3 \cdot 5\text{HgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Cl.)

$\text{ErCl}_3 \cdot 3\text{HgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Ahlèn, Bl. [2] 27. 365)

$\text{ErCl}_3 \cdot \text{AuCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Cl.)

$\text{ErCl}_3 \cdot \text{PtCl}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (Cl.)

$\text{ErCl}_3 \cdot \text{PtCl}_2 \cdot 13\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  (Nilson, B. 9. 1145)  
 $\text{Er}(\text{ClO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (H.)  
 $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (H.)  
 $\text{ErBr}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (H.)  
 $\text{Er}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (H.)  
 $\text{Er}(\text{JO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (H.)  
 $\text{ErFl}_3$  (H.)  
 $\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (H.)  
 $\text{Er}_2(\text{S}_2\text{O}_8)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (H.)  
 $\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (H.)  
 $\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$  (H.)  
 $\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Cl.)  
 $\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Cl.)  
 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (H.)  
 $2\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (B. u. B)  
 $3\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  (Cl u. H)  
 $\text{ErPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (H.)  
 $\text{ErHP}_2\text{O}_7 + 3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  (H.)  
 $\text{ErNaP}_2\text{O}_7$  (Wallroth, Bl. 39. 316)  
 $\text{Er}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$  (H.)  
 $\text{Er}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 5\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 36\text{H}_2\text{O}$  (Cl.)  
 $\text{Er}(\text{SCy})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (H.)  
 $2\text{Er}(\text{SCy})_3 \cdot 3\text{HgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (Cl.)  
 $\text{KErFe.Cy}_6 + x\text{H}_2\text{O}$  (H.)  
 $\text{Er}_2\text{Pt}_3\text{Cy}_{12} + 21\text{H}_2\text{O}$  (H.)  
 $\text{Na}_6\text{Er}_4(\text{WO}_4)_9$  (Högbom, Bl. [2] 42. 2)  
 $\text{Er}_2(\text{N}_2\text{O}_4\text{J}_2\text{Pt})_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (Nilson, B. 11. 879).

L. Haitinger.

### Terbium Tr ( $=Z_{\beta}$ ?) und $Z_{\alpha}$ ( $=Z_{\gamma}$ ?).

Ueber ältere Literatur, Vorkommen etc. vergl. bei Y, S. 1. Unter Terbinerde wird jetzt die am dunkelsten gefärbte der Yttererden verstanden, ein Gemengtheil der Erbin- und nicht der Terbinerde Mosander's. Delafontaines Philippium besteht nach Roscoe, B. 15. 1274 aus Y und Tr. Im Jahre 1885 erhielt Lecoq de Boisbaudran (C. r. 100. 1437; 101. 552, 588) aus gewissen, dem Tr nahestehenden Y-Fractionen durch Benutzung einer eigenthümlichen Anordnung (Flüss. am + Pol) ein „Fluorescenzspectrum“, das analog dem von Crookes beschriebenen „Phosphorescenzspectrum“ helle Banden zeigte. Er glaubt diese Banden zwei Körpern  $Z_{\alpha}$  und  $Z_{\beta}$  zuschreiben zu können. Weiterhin (C. r. 102. 153) hat er Tr-Fractionen durch vielfaches Fraktioniren mit  $\text{NH}_3$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  weiter geschieden in eine dunklere Erde, für die der Name Terbin beibehalten wird, und in eine hellere, der ein eigenes Funken-spectrum zuzukommen scheint; er heisst sie  $Z_{\gamma}$ .  $Z_{\alpha}$  und  $Z_{\gamma}$  sind wahrscheinlich identisch, andererseits wohl  $Z_{\beta}$  und Tr (C. r. 102. 1536; 111. 474). Terbinerde findet sich nur wenig in den Yttererden, im Samarskit etwas reichlicher als im Gadolinit (Delafontaine, A. ch. [5] 14. 238).

Darstellung der Terbinerde. Nach Delafontaine (l.c.): Man entfernt aus Samarskiterden die Hauptmenge der Ceriterden durch  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , fällt dann mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und fraktionirt die Erden dieser Fällung als Oxalate und schliesslich als Formiate. Man fraktionirt Gadoliniterden (Delafontaine, A. 134. 99; 135. 189) durch Oxalsäure und die später ausfallenden dunkelsten Erden durch  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und schliesslich durch partielle Zersetzung der Nitate. Marignac (A. ch. [5] 14. 247) beginnt mit der Nitratzersetzung, wobei bis zum Dickwerden der Schmelze erh. wird, und verwendet die mittleren, aber schon erbiumfreieren Fractionen, nachdem durch  $\text{K}_2\text{SO}_4$  Di abgeschieden, zu weiterer systematischer Trennung mit Oxalsäure und Ameisensäure. Man kann auch rasch eine terbiumreiche Lsg. erhalten, indem man den rohen  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Niederschlag mit einer Lsg. von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  extrahirt.

Die Eigenschaften der Terbiumverbindungen sind ähnlich denen der Y-Verbindungen. Die Salze sind farblos und geben, wenn ganz rein, wohl kein Absorptionsspectrum. Durch  $\text{K}_2\text{SO}_4$  entstehen schwer lösl. Doppelsalze und wurde Tr daher häufig bei der üblichen



**Abscheidung der Ceriterden mit diesen abgeschieden.** Bei fraktionirten Fällungen durch Oxalsäure geht Tr in die ersten Fraktionen, desgleichen ist das Formiat unlöslicher als das des Y (Marignac, Delafontaine l. c.). AG. nach Delafontaine (A. ch. [5] 14. 238) 147; nach Marignac (l. c.) 148,5. Das Funkenspectrum wurde untersucht von Roscoe und Schuster (B. 15. 280). Fluorescenz der Lsgn. durch ultraviolette Strahlen, Soret (C. r. 88. 1077).

**Z $\alpha$ , Z $\beta$ , Z $\gamma$ .** Nach Lecoq de Boisbaudran (C. r. 102. 153, 395, 483, 899) wird Z $\alpha$  (und das wahrscheinlich damit identische Z $\gamma$ ) durch NH<sub>3</sub> vor Z $\beta$  resp. Tr gefällt, umgekehrt durch K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Z $\alpha$  und Z $\beta$ , selbst in ganz kleiner Menge reiner Yttria oder auch anderen „Dissolvants“ zugesetzt, ertheilt diesen die Fähigkeit, ein „Phosphorescenzspectrum“ in strahlender Materie zu geben (C. r. 102. 899, 1536; 103. 113; auch Bl. [3] 3. 59).

Das ganz ähnliche Inversions- oder „Fluorescenzspectrum“, zu welchem etwas mehr aktive Substanz nöthig ist, wird durch die Gegenwart von Ru, Pt, Fe verdeckt (C. r. 102. 899). Ueber die Controverse zwischen Crookes und Lecoq de Boisbaudran bezüglich der Ursachen möglicherweise durch Terbinelemente verursachter Phosphorescenz gewöhnlicher Yttria vergl. die bei Y. citirten Abhandlungen. Funkenspectrum von Z $\alpha$ , C. r. 102. 153. Verbindungen von reinem Z $\alpha$  und Z $\beta$  sind von Lecoq de Boisbaudran nicht beschrieben worden, doch sollen nach ihm (Bl. [3] 3. 23) Z $\alpha$  und Z $\beta$  sich vom Y mindestens so wie Di vom Sm und La differenziren.

Für die dunkelste seiner Terbinerden, welche auch die Fluorescenzbanden von Z $\beta$  am stärksten zeigte, Tr resp. Z $\beta$ , fand Lecoq de Boisbaudran (C. r. 102. 395) AG. 163,1; später (C. r. 111. 474) 159,3; für die hellste Erde Z $\alpha$  (Z $\gamma$ ) AG. 161,4.

**Terbiumoxyd**, Terbinerde, Terbia Tr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dunkelorange farbenes Pulver, entfärbt sich durch Glühen in reduzierender Atmosphäre aber ohne Gewichtsabnahme. Nach starkem Glühen erhält es seine dunkle Farbe durch Glühen in O nicht mehr zurück (Marignac l. c.). Tr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> strahlt beim Glühen rein weisses kontinuierliches Licht aus. Löst sich auch nach starkem Glühen in Säuren, macht NH<sub>3</sub> aus Ammoniumsalzen frei.

**Terbiumhydroxyd**, gallertiger Niederschlag, zieht CO<sub>2</sub> aus der Luft an.

**Terbiumnitrat**, wenig zerfliesslich, schmelzbar, gibt bei 500° basisches Salz, das auch aus Hydroxyd und ungenügender Menge HNO<sub>3</sub> entsteht (Delafontaine l. c.).

**Terbiumsulfat** Tr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 8H<sub>2</sub>O, farblose, mit Yttriumsulfat isomorphe Krystalle (Marignac l. c.).

**Kaliumterbiumsulfat** steht in seiner Löslichkeit zwischen den Doppelsulfaten der Cerit- und anderen Yttererden.

**Terbiumformiat** löst sich in 30 Thln. H<sub>2</sub>O (Delafontaine) und kryst. mit Yttriumformiat zusammen in eigenthümlichen Formen, durch die das „Phillipium“ formiat charakterisirt worden war (Roscoe, B. 15. 1278; auch Messung).

L. Haitinger.

## Gadolinium.

Gd.; AG. 156,15.

Im Jahre 1880 vermuthete Marignac (C. r. 90. 899, A. ch. [5] 20. 535) im Samarskit (vergl. bei Y) zwei neue Elemente  $Y\alpha$  und  $Y\beta$ . Lecoq de Boisbaudran fand 1886 das von Smith als neu beschriebene (C. r. 87. 146) Mosandrium als aus  $Y\alpha$  und Tr bestehend (C. r. 102. 647) und veröffentlichte (C. r. 102. 902) Marignac's Zustimmung, dessen  $Y\alpha$  Gadolinium zu benennen. Crookes erhielt ebenfalls  $Y\alpha$  aus Samarskit (C. r. 102. 646) und schliesst aus Untersuchungen von Phosphoreszenzspectren, dass Gd aus drei Komponenten bestehe (Ch. N. 54. 39, 155, vergl. auch Proc. R. S. 40. 502, Soc. 1889. 275 und Lecoq de Boisbaudran, Bl. [3] 3. 61). Marignac (l. c.) erhielt sein  $Y\alpha$  aus den im Vergleich mit Tr und Yb in der Hitze widerstandsfähigeren Nitratfraktionen durch eine lange, sorgfältige Fraktionirung mit  $K_2SO_4$ . Es befand sich unter jenen Doppelsalzfraktionen, die in 100 bis 150 Vol.  $K_2SO_4$ -Lsg. lösl. waren. Lecoq de Boisbaudran hat dieses Präparat spectralanalytisch geprüft (C. r. 108. 165, es bestand aus 90% reinem  $Gd_2O_3$ ) und weiter gereinigt (C. r. 111. 393). Durch fortgesetzte Fällungen mit  $NH_3$  aus essigsaurer. Lsg., wobei auf die langsame Abscheidung der Erde aus Ammoniumacetat haltender Lsg. zu achten ist, kann man als basischere Gemengtheile Di und als weniger basische  $Z\beta$  und Sm abscheiden.

Der so gereinigten Erde entspricht ein AG. 155,95 oder wahrscheinlicher 156,15 (C. r. 111. 409).

Die Salze gleichen den Y-Salzen und geben kein Absorptionsspectrum (Marignac l. c.). Nach Lecoq de Boisbaudran erregt Gd keine Fluorescenz (vergl. Crookes l. c.), das Funkenspectrum ist von ihm beschrieben (C. r. 111. 472).

**Gadoliniumoxyd**  $Gd_2O_3$  ist fast farblos (Lecoq de Boisbaudran, C. r. 111. 394), nach Marignac (l. c.) schwach gelborange.

L. Haitinger.

## Samarium.

Sm; AG. 150, W. 3.

Im Jahre 1879 fand Lecoq de Boisbaudran durch Spectraluntersuchungen in einer aus Samarskit (vergl. bei Y) dargestellten Didym-erde Anzeichen eines neuen Elementes (C. r. 88. 323), das er Samarium benannte (C. r. 89. 212). Im Jahre 1881 wurde es von Delafontaine aus dessen alter Decipinerde abgeschieden (C. r. 93. 63) und ist also auch identisch mit Marignac's  $Y\beta$ , dessen Absorptionsspectrum mit jenem des alten Dp übereinstimmt (C. r. 90. 899; Soret, C. r. 91. 380). Genauer wurde es untersucht von Cleve (C. r. 97. 94; Bl. 41. 352; 43. 163), der viele Verbindungen darstellte.

Nach Demarcay (C. r. 102. 1551; 104. 580) gehören die Absorptionsbanden des Sm mindestens zwei Elementen an ( $Sm$ ,  $Sm_2$ ), ebenso nach Krüss und Nilson ( $Sm\alpha$  und  $Sm\beta$ , vergl. S. 35), auch Crookes, der Sm als konstante Verunreinigung der Yttria findet (C. r. 100. 1380), hält ebenfalls Sm für komplex (C. r. 102. 1464). Bettendorff (A. 263. 172) konnte keine Anzeichen für die Spaltbarkeit von Sm finden.

Marignac (C. r. 90. 899) erhielt sein  $Y\beta$  aus den in der Hitze widerstandsfähigeren Fraktionen der Nitrats von Samarskiterden durch vielfache Fraktionirung mit  $K_2SO_4$  unter den in mehr als 2000 Thln.  $K_2SO_4$ -Lsg. lösl. Doppelsalzen und mit einem Aequiv.-G. der Erde von 115,6 in max.

Lecoq de Boisbaudran (C. r. 88. 322; 89. 212) trennte Di und Sm durch ausserordentlich oft wiederholtes Fraktioniren mit  $NH_3$ , ebenso Cleve (Bl. [2] 43. 162). — Delafontaine (C. r. 93. 63) benutzte die Natriumdoppelsulfate. — Bei der Trennung der Didymbestandtheile nach Auer v. Welsbach (M. 6. 477) geht Sm in die letzten Mutterlaugen. — Bettendorff (l. c.) stellte Samariumoxyd aus Orthiterden dar durch Abscheiden des Ce mittels Schmelzens mit  $KNO_3$ , Ausfällen mit  $K_2SO_4$  und Trennung von La einerseits und Di andererseits durch oft wiederholte partielle Zersetzung der Nitrats, weiterfolgende Reinigung durch Ausfällen mit  $K_2SO_4$  (langes Stehen nöthig) und oft wiederholte Fraktionirung der Nitrats mit  $NH_3$ .

Sm-Salze sind schwefel- bis topasgelb und ihre Lsgn. zeigen ein sechs Hauptbanden enthaltendes Absorptionsspectrum. Dieses wurde beschrieben von Lecoq de Boisbaudran (C. r. 88. 322; 89. 212),

Krüss (B. 20. 2144), Bettendorff (l. c.), ferner für den ultravioletten Theil von Soret (C. r. 91. 380) und für den infraroth von Becquerel (C. r. 96. 1215). Eine dünne Platte von Sulfat zeigt statt der dunkeln Banden eine grössere Anzahl feiner Linien (Bettendorff).

Auch das von glühendem Samariumoxyd emittirte Licht zeigt ein diskontinuirliches Spectrum, zeigt aber mehr helle Banden als die Salzschn. dunkle (Lecoq de Boisbaudran, C. r. 88. 323; Bettendorff l. c.).

Funkenspectrum: Thalèn (Sv. Vetensk. Akad. Handl. 1883; P. A. [2] Beibl. 7. 893); Bettendorff (l. c.).

Phosphorescenz in Kathodenstrahlung konnte von Bettendorff nicht beobachtet werden. Crookes (C. r. 100. 1380, 1495) beschreibt die so erhaltenen Spectren von Gemengen der Sm-Erde und anderer Oxyde.

AG. 150,02 (Cleve, Bl. [2] 43. 162, auch Brauner, Ch. N. 47. 175), 150,09 (Bettendorff l. c.). Sm ähnelt in seinem chemischen Verhalten mehr dem Di als dem Y. Als Hydroxyd, bas. Nitrat, Oxalat und Sulfat fällt es bei fraktioneller Fällung vor dem Di.

Alle folgenden Verbindungen sind beschrieben von Cleve (Bl. [2] 43. 162 in extenso Actes de la Soc. des sciences d'Upsale).

**Samariumoxyd**  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (Bettendorff erhielt rein weisses  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ). Leicht gelbliches, weisses Pulver. SG. 8,347. Unschmelzbar. Wird beim Glühen in H oder O nicht verändert. Llösl. in Säuren.

**Samariumhydroxyd**, gelatinöser Niederschlag, zieht  $\text{CO}_2$  aus der Luft an, aber weniger rasch als Lanthan- und Didymhydroxyd.

**Samariumsuperoxyd**  $\text{Sm}_4\text{O}_9 + x\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Sm}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2$  (?). Durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  als gelatinöser Niederschlag analog dem Lanthansuperoxyd (Cleve, Bl. [2] 43. 53).

**Samariumchlorid**  $\text{SmCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ , grosse, zerfliessliche Krystalle. SG. 2,383.

**SmOCl**. Durch Glühen von Oxyd in Cl. SG. 7,017.

**$\text{SmCl}_3 + \text{AuCl}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$** . Rhombische Tafeln. SG. 2,742.

**$2\text{SmCl}_3 + 2\text{PtCl}_4 + 21\text{H}_2\text{O}$** . Prismen, zerfliesslich. SG. 2,712.

**Samariumbromid**  $\text{SmBr}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Grosse Tafeln, zerfliesslich. SG. 2,971.

**$\text{SmBr}_3 + \text{AuBr}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$** . Dunkelbraune Tafeln. SG. 2,967.

**Samariumjodat**  $\text{Sm}(\text{JO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Durch Fällung mit  $\text{HJO}_3$  als gelatinöser Niederschlag. Verliert 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$ .

**Samariumperjodat**  $\text{Sm}(\text{JO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Durch Fällung mit  $\text{HJO}_4$ , als amorpher, bald krystallinisch werdender Niederschlag. SG. 3,793.

**Samariumfluorid**  $\text{SmF}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Gelatinöser Niederschlag.

**Samariumkaliumferrocyanür**  $\text{SmKFe}(\text{CN})_6 + 5\text{H}_2\text{O}$ , schmutzig gelber Niederschlag. Enthält bei  $100^\circ$  getrocknet 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Samariumrhodanid**  $\text{Sm}(\text{CNS})_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ , Nadeln. Zerfliesslich.

**$\text{Sm}(\text{CNS})_3 + 3\text{Hg}(\text{CN})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$** , farblose Nadeln. SG. 2,745.

**Samariumplatincyaur**  $\text{SmPt}_3(\text{CN})_{12} + 18\text{H}_2\text{O}$ , grosse, gelbe Prismen mit blauem Reflex. SG. 2,744.

**Samariumsulfat**  $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Aus Oxyd und wässriger  $\text{SO}_2$  und Erhitzen der Lsg. als weisses Pulver. Verliert 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$ .

**Samariumsulfat**  $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$ , gelblichweisses Pulver. SG. 3,898.

**$\text{Sm}(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ .** Durch Verdunsten der Lsg. bei gewöhnlicher T. oder im Wasserbade. SG. 2,930.

**$2\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 + 9\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ ,** weisses Pulver. 1 Liter einer ges. Lsg. von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  löst eine 0,5  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  entsprechende Menge.

**$\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,** kryst. Pulver. 1 Liter einer ges. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  löst eine 2,4 g  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  entsprechende Menge.

**$\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ ,** kryst. Pulver, SG. 2,675. Wasserfrei SG. 3,191.

**Samariumnitrat  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ .** Abgeplattete, gestreifte Prismen. SG. 2,375.

**Samariumphosphat  $\text{SmPO}_4$ .** Durch Schmelzen von Natriumphosphat und  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . Unlös. in  $\text{HNO}_3$ . SG. 5,827.

**$\text{SmPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .** Durch Fällung als amorpher Niederschlag.

**$\text{SmHP}_2\text{O}_7 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .** Aus Pyrophosphorsäure und  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . Harte, kryst. Krusten.

**$\text{Sm}_2\text{O}_3(\text{P}_2\text{O}_5)_5$ .** Durch Schmelzen von Metaphosphorsäure mit  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . Glänzendes, mikrokryst. Pulver, unlös. in kochender  $\text{HNO}_3$ . SG. 3,487.

**Samariumkarbonat  $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ,** aus Hydrat und  $\text{CO}_2$ . Aus Nadeln bestehendes Pulver, verliert bei  $100^\circ$  1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .

**$\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ .** Durch Fällung mit einem Ueberschuss von  $\text{KHCO}_3$ . Nadelchen.

**$\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ ,** kryst. Niederschlag.

**$\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ ,** körniges Pulver.

**Samariumborat  $\text{SmBO}_3$ .** Durch Schmelzen von  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  mit Borax und Extraktion mit  $\text{H}_2\text{O}$ . SG. 6,048.

**Samariumkaliumchromat  $\text{SmK}(\text{CrO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ,** voluminöser, bald kryst. werdender Niederschlag, verliert sein  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$ .

**Samariummolybdat  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ .** Durch Schmelzen von Molybdänsäure mit  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  und  $\text{NaCl}$ . Kleine rhombische Prismen. SG. 5,95.

**$\text{SmNa}(\text{MoO}_4)_2$ ,** Nadelchen. SG. 5,265.

**Samariumwolframat  $\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{WO}_3 + 35\text{H}_2\text{O}$ ,** aus Bariumwolframat und Sulfat. Rhombische Krystalle. SG. 3,994. Lös. in  $\text{H}_2\text{O}$ .

**$\text{Na}_2\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ ,** quadratische Krystalle (Högbom, Bl. [2] 42. 2).

L. Haitinger.

## Decipium.

Dp; AG. ca. 171, W. 3.

Im Jahre 1878 isolirte Delafontaine aus dem Samarskit von Nordkarolina (vergl. bei Y) eine neue, zwischen den Cerit- und Yttererden stehende Erde mit dem Aequiv.-G. 122, die er Decipinerde nannte (C. r. 87. 632). Diese gab ein Absorptionsspectrum, welches aber von einem Gehalte an der später abgeschiedenen Samaria stammte (C. r. 93. 63). Auch aus dem Sipylit von Amherst erhielt er etwas Dp; im Gadolinit scheint es zu fehlen.

Das Kaliumdoppelsulfat ist in  $K_2SO_4$ -Lsg. unlösl. und wird vom Terbiumsalz durch wiederholte Fällungen mit  $K_2SO_4$  annähernd getrennt. Vom Didym wird es durch fraktionelle Fällung des Sulfates mit Alkohol geschieden, wobei Decipiumsulfat zuerst ausfällt, oder auch durch freiwillige Verdunstung der wässerigen Sulfatlsg. Sm gibt mit  $Na_2SO_4$  ein schwerer lösl. Doppelsalz. Die letzte Reinigung erfolgt durch fraktionelle Fällung mit  $NH_3$  oder partielle Zersetzung der Nitrats (Delafontaine (Arch. Sc. phys. [3] 3. 250, auch J. 1880. 298). Dp hat das AG. ca. 171, seine Salze geben kein Absorptionsspectrum (Delafontaine, C. r. 93. 63). Die Salze sind von Delafontaine (l. c.) beschrieben.

**Decipiumoxyd, Decipinerde**  $Dp_2O_3$ . Durch starkes Glühen des Sulfates. Weiss, lösl. in Säuren. Das Hydroxyd ist ein gallertiger, in überschüssigem KOH unlösl. Niederschlag.

**Decipiumjodat**  $Dp(JO_3)_3 + H_2O$ , volumin. weisser Niederschlag, kaum lösl. in  $H_2O$ .

**Decipiumsulfat**  $Dp_2(SO_4)_3 + 9H_2O$ . Durch Fällung der Lsg. mit Alk. Farblose, prismatische Krystalle.  $Dp_2(SO_4)_3 + 24H_2O$ , kryst. beim Verdunsten der Lsg. unter  $35^\circ$ .

**Decipiumformiat**  $Dp(CHO_2)_3$ , weisses Pulver, lösl. in 2 bis 3 Thln.  $H_2O$ . **Acetat**  $Dp(C_2H_3O_2)_3 + 4\frac{1}{2}H_2O$ , durchsichtige Prismen; **Oxalat**  $Dp_2(C_2O_4)_3 + 12H_2O$ .

L. Haitinger.

## Ytterbium.

Yb; AG. 172,6, W. 3.

Im Jahre 1878 konstatirte Marignac (C. r. 87. 578) in einer aus Gadolinit (vergl. bei Y) erhaltenen Erde die Gegenwart einer neuen Erde, der Ytterbinerde. Delafontaine (C. r. 87. 933) fand sie auch im Sipylit von Amherst (Virg.), und auch Cleve (C. r. 87. 933) bestätigte Marignac's Resultate. Nilson (B. 12. 550; 13. 1433) beschrieb die Darstellung derselben aus dem relativ etwas grössere Mengen davon enthaltenden Euxenit (vergl. S. 3) und ihre Scheidung von dem von ihm entdeckten Scandium. Nach Nilson (l. c.) und Cleve (C. r. 91. 381) besteht das alte Er zum grösseren Theile aus Yb. Marignac (l. c.) unterwarf die Nitrate der rohen Gadoliniterden system. Fraktionirung durch Erhitzen bis zur beginnenden Dickflüssigkeit etc., bis eine Erde mit dem Aequiv. G. 131 (YbO) vorlag. — Nilson (B. 13. 1430) befolgte im Wesentlichen dieselbe Methode und erhielt durch jeweilige Verarbeitung der zuerst abgeschiedenen Fraktionen nach 68 Zersetzungsreihen Fraktionen, die nur mehr Sc und Yb neben etwas Pt (aus den Gefässen) enthielten. Nach Entfernung des Pt durch  $H_2S$  wurden Sc und Yb ebenfalls durch Erhitzen der Nitrate getrennt, wobei Sc sich vor dem Yb abscheidet. Nach Auer v. Welsbach (M. 4. 630) trennt man Yb und Sc vom Er, indem man die ziemlich konz. Nitratlsg. (ähnlich wie S. 5 beschrieben) durch Zusatz von Oxyden basisch macht, nun aber vorsichtig mit  $H_2O$  verdünnt, bis bei nachfolgendem Erhitzen bis nahe zum Kochen Trübung eintritt. Yb und Sc gehen in den Niederschlag und können nach wenigen Reihen völlig abgeschieden werden.

Yb hat, da Sc nicht zu den Yttererden gezählt wird, unter diesen die geringste Basicität und scheidet sich demnach beim Erhitzen der Nitrate zuerst und noch vor dem Er ab. — Das Kaliumdoppelsulfat ist lösl. auch in Lsg. von  $K_2SO_4$ , das Oxalat ein weisser, mikrokryst. Niederschlag in  $H_2O$  und verd. Säure fast ganz unlösl., das Formiat  $Yt(HCOO)_3 + 4H_2O$  in weniger als dem gleichen Gewichte  $H_2O$  lösl. Die Salze sind farblos, zeigen kein Absorptionsspectrum. — Fluorescenz der Salzlsgn. durch ultraviolette Strahlen Soret (C. r. 98. 1077). — Funkenspectrum Lecoq de Boisbaudran (C. r. 88. 1342), Thalèn (C. r. 91. 326), Auer v. Welsbach (M. 5. 1). Das dem alten Er zugeschriebene Spectrum ist vorwiegend durch Yb veranlasst (Thalèn l. c.).

AG. 172,6 (Meyer-Seubert nach Marignac); 173,01 nach Nilson (B. 13. 1433).

**Ytterbiumoxyd**, Ytterbinerde, Ytterbia.  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ; 100 Thle. enthalten 87,82 Yb, 12,18 O. Durch heftiges Glühen des Sulfates oder Hydrates als weisses Pulver (aus Hydrat als kompakte Masse), feuerbeständig, SG. 9,175, spez. Wärme 0,0646, magnetisch (Nilson und Pettersson, B. 13. 1459), löst sich in Säuren in der Kälte langsam, beim Sieden leicht (Marignac, Nilson).

**Ytterbiumhydroxyd**. Durch Fällung mit  $\text{NH}_3$ , gallertig, zieht  $\text{CO}_2$  aus der Luft an, lösl. in Säuren, löst sich in  $\text{KOH}$  und  $\text{Cl}$  (Marignac).

**Ytterbiumsulfat**  $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3$ ; 100 Thle. enthalten 62,13  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  und 37,87  $\text{SO}_3$ . Aus Nitratlsg. und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch Erhitzen und Abrauchen der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Weisses Pulver oder opake Pseudomorphosen des wasserhaltigen Salzes (Nilson l. c.), SG. 3,793, spez. Wärme 0,1039 (Nilson und Pettersson l. c.), hygroskopisch, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , wenn die Bildung von wasserhaltigem Salz vermieden wird.

$\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Durch Eindampfen im Wasserbad. Grosse, klare, luftbeständige Säulen, ähnlich dem Yttriumsulfat (Nilson l. c.). SG. 3,286, spez. Wärme 0,1788 (Nilson, Pettersson l. c.). Ist bei  $120^\circ$  noch nicht wasserfrei (Nilson).

**Ytterbinumnitrat**. Aus sehr konz. Lsg. in grossen, wasserhellen Säulen mit Krystallwasser, schmilzt beim Erhitzen im Krystallwasser, das es bei höherer T. verliert, wird dann basisch, bleibt aber Anfangs noch lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Nilson).

Die von Höglund als Erbinverbindungen beschriebenen, vorwiegend Yb enthaltenden Salze sind bei Er erwähnt.

L. Haitinger.



## Bor.

### Boracium.

B; AG. 10,9, MG. 21,8, W. 3.

**Geschichtliches.** Borax wird schon von Geber erwähnt, Homberg schied zuerst 1702 daraus Borsäure ab und nannte sie Sedativsalz (Cr. A. 2. 265); Baron wies 1747 nach, dass der Borax eine Verbindung von Sedativsalz mit Natron ist, und 1808 stellten Gay-Lussac und Thénard (*Recherches physico-chimiques* 1. 276; Gilb 30. 363) aus Borsäureanhydrid reines B dar; gleichzeitig schied Davy (Gilb 35. 440) das B elektrolytisch aus Borsäure ab. Berzelius (P. A. 2. 113) erhielt 1824 amorphes B durch Reduktion von Borfluoralkalium mittelst K, Wöhler und Claire-Deville (A. 101. 113, 347; 103. 347; 105. 67; 141. 268; A. ch. [3] 52. 63) stellten 1856 amorphes und kryst. B dar. Hierbei gewonnene undurchsichtige Krystalle, welche sich später als Boraluminium erwiesen, hielten sie anfänglich für eine dritte Modifikation des B.

**Vorkommen.** B kommt in der Natur nur in Verbindungen mit O als Borsäure vor. Wiewohl sehr verbreitet, findet es sich doch meist nur in geringeren Mengen: z. B.: im Meerwasser (G. Bischof, Lehrbuch der Geol. Bonn 1868, 2. 277; Nöllner, J. pr. 102. 463), von dem 1000 l nach Dieulafait (A. ch. [5] 12. 318) das Aequivalent von 0,20 g B an Borsäure enthalten; im Eisenerze vom Lake superior (Egleston, J. ch. techn. 1878. 13); in der Asche von *Fucus vesiculosus* (Forchhammer, Philos. Transact. 155. 203); in der Asche der Samen von *Maesa picta* (Wittstein und Apoiger, A. 103. 362), in Obstfrüchten, weniger in Beerenfrüchten (W. J. 1890. 972), in Kalifornischen Weinen (Crampton, B. 22. 1072). An Bormineralien kennt man: Boracit  $\text{Mg}_2\text{B}_{16}\text{O}_{30}\text{Cl}_2$  mit 62,5  $\text{B}_2\text{O}_3$  (regul. tetraëdrisch); Tinkal (Borax)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$  mit 36,7  $\text{B}_2\text{O}_3$  (monoklin) (Sackville, Z. 1885. 341; Robottom l. c. 1876. 517; Durand l. c. 1878. 418); Boronatrocalcit (Ulexit)  $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 18\text{H}_2\text{O}$  mit 45,6  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; Borocalcit (Tiza, Hayesin)  $\text{CaB}_4\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$ ; Hydroborocalcit  $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2 + 2\text{HBO}_2$ ; Pandemit  $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} + 3\text{H}_2\text{O}$ ; Pinnoit  $\text{MgB}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ ; Hydroboracit  $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} + 6\text{H}_2\text{O}$  (Stassfurt) (Wittgen, B. 14. 2134; F. Bischoff, Steinsalzwerke bei Stassfurt. Halle 1864); Larderellit  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_8\text{O}_{13} + 4\text{H}_2\text{O}$ ; Sassolin  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (triklin). Borsäure

ist auch ein Bestandtheil der Turmaline, des Datoliths, Botryoliths und Axinites. In den vulkanischen Gegenden Toscanas, der liparischen Inseln, namentlich Volcanos entströmen borsäurehaltige Wasserdämpfe (Soffioni) dem Boden und bilden Sümpfe und Teiche (Lagunen). Manche Seen in Asien und Amerika enthalten Borax gelöst.

**Darstellung.** a) Amorphes B: Man bringt ein Gemisch von 100 g geschmolzener und grob gepulverter Borsäure mit 60 g Na in einen glühenden gusseisernen Tiegel, fügt schnell 40 bis 50 g wasserfreies Kochsalz hinzu und bedeckt den Tiegel. Es tritt anfangs eine heftige Reaktion ein, nach welcher man die flüssige Masse nach starkem Umrühren in ein Gefäss giesst, welches mit HCl angesäuertes  $H_2O$  enthält. Die Salze und überschüssige Borsäure lösen sich leicht auf, das amorphe B filtr. man ab und trocknet auf einem porösen Steine bei gewöhnlicher T., um eine Entzündung zu vermeiden (Wöhler und St. Claire-Deville l. c.). Durch Zersetzen des Borchlorids bei Rothglut durch H (Dumas, A. ch. 31. 376); durch Reduktion von entwässertem Borax beim Schmelzen mit amorphem P (Dragendorf, Ch. C. 1861. 865); durch Reduktion von  $KBF_4$  oder  $NaBF_4$  mit Mg (Wöhler und Deville, A. [3] 52. 62; Geuther, Jen. Z. 2. 209; J. 1865. 126); durch Reduktion von  $B_2O_3$  mit Mg (Jones, Soc. 35. 42; Phipson, Soc. Proc. XIII. 217; J. 1864. 192; Gattermann, B. 22. 195; Cl. Winkler, B. 23. 772). 3,5 g Borsäure und 11 g  $CaF_2$  werden mit konz.  $H_2SO_4$  behandelt, das entwickelte  $BF_3$  wird in einem Rohr mit K erw. (Rawson, Ch. N. 58. 283). Nach W. Hampe (Ch. Z. 1888. XII, 84) wird durch geschmolzenen Borax der elektrische Strom geleitet, wobei an —Pol Na und sekundär durch dasselbe B abgeschieden wird.

b) Krystallisirtes B. Man schmilzt in einem Kohlentiegel 80 g Al in grossen Stücken und 100 g geschmolzene und zerkleinerte Borsäure. Den Kohlentiegel stellt man in einen Graphittiegel, füllt den Zwischenraum mit Kohle aus und erh. dann fünf Stunden lang so stark wie möglich. Nach dem Zerschlagen des Tiegels findet man zwei getrennte Schichten, eine glasige, aus Borsäure und Thonerde bestehend, und eine eisengraue, metallartige, welche mit kleinen Bor-krystallen besetzt ist. Die letztere behandelt man zur Lsg. des Al mit heisser Natronlauge, erh. den Rückstand mit HCl und digerirt dann mit HF und  $HNO_3$ , um Si zu entfernen. Das so erhaltene B enthält noch Thonerdeblättchen, die man mechanisch durch Auslesen entfernen muss (Wöhler und Deville l. c.).

Zur Umwandlung von amorphem B in kryst. füllt man einen hessischen Tiegel mit amorphem B, bohrt bis zu einer gewissen Tiefe ein Loch aus und steckt in dieses eine ca. 4 bis 6 g schwere Stange von Al. Der Tiegel wird dann bedeckt, in einen grösseren gestellt und der Zwischenraum mit ausgeglühtem Kohlenpulver gefüllt. Hierauf erh. man 1,5 bis 2 Stunden bis zum Schmelzpunkt des Ni und löst nun das Metall in HCl, wobei die Krystalle zum Vorschein kommen. Dieses B enthält immer Krystalle von Boraluminium, die sich jedoch leicht abschlämmen lassen (Wöhler und Deville, A. 105. 67).

2 Thle. geschmolzener und gepulverter Borax werden mit 1 Thl. Mg im hessischen Tiegel geschmolzen, die Schmelze wird mit heissem

H<sub>2</sub>O ausgelaugt, der Rückstand mit konz. HCl gekocht, um Mg zu entfernen. Die aus B, BN und Mg-Verbindungen bestehende Masse liefert bei nochmaligem Schmelzen mit Mg im Kohlentiegel graphitartiges B in sechsseitigen Tafeln (Gattermann, B. 22. 195; vergl. Cl. Winkler, B. 23. 772).

**Eigenschaften.** a) Amorphes B ist ein braunschwarzes, fein vertheiltes, geruch- und geschmackloses Pulver. SG. grösser als 1,8. Leitet die Elektrizität nicht. Spez. Wärme nach Kopp 0,255. Etwas lösl. in H<sub>2</sub>O; die Lsg. ist gelb und hinterlässt das B beim Verdampfen als einen gelblichgrünen Ueberzug, nach Reinitzer (A. W. 82. 736) ist der lösl. Theil Borwasserstoff (s. d.). Säuren und Salze scheiden B aus der Lsg. ab. In Alk. und Ae. unlösl. Emissionsspectrum 2496,2; 2497; 3450,1 (Hartley, Tr. 175. 49). In O oder atmosphärischer Luft erh. verbrennt es mit lebhafter Lichterscheinung unter Funken sprühen. Entzündet man ein Filter, auf dem B getrocknet ist, so verbrennt dieses mit starkem Glanze. HNO<sub>3</sub>, Königswasser und erwärmte konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oxydiren amorphes B zu Borsäure. Ebenso wirken beim Schmelzen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (unter Abscheidung von P), KOH und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (unter Abscheidung von C). Wasserdampf oxydirt B bei Glühhitze. B verbindet sich mit S, Cl, Br, N und Metallen. Es zersetzt bei Glühhitze H<sub>2</sub>S und HCl, indem Schwefelbor resp. Chlorbor entstehen; mit NH<sub>3</sub> bildet es Stickstoffbor. Beim Erhitzen von amorphem B im luftleeren Raume oder in H wird es dunkler, härter, dichter und unlösl. in H<sub>2</sub>O. Schmilzt zwischen den Polen einer Batterie von 600 Bunsenelementen. Verbindet sich amorphes B mit O, so werden nach L. Troost und P. Hautefeuille (C. r. 70. 185, 252; A. ch. [5] 9. 70) für 1 g B 14420, für 1 At. 158600 cal., bei Verbindung mit Cl für 1 g 9455, für 1 At. 104000 cal. entwickelt.

b) Krystallisirtes B kommt in zwei Varietäten vor. Es bildet einestheils metallglänzende Blättchen von Diamantglanz, ist schwarz, undurchsichtig, in dünnen Blättchen der Krystalle dunkelroth. Die Krystalle laufen bei starkem Erhitzen an der Luft blau an wie Stahl. Von HCl und KOH werden sie nicht angegriffen, von kochender konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nur bei längerer Einwirkung. In konz. heisser HNO<sub>3</sub> allmählich lösl. (Hampe). Geschmolzenes KOH oder Bleichromat oxydirt es unter Feuererscheinung. Geschmolzenes KNO<sub>3</sub> greift es nicht an, jedoch Kaliumbisulfat. In Cl geglüht, entsteht Chlorbor. Mit Pt geben die Krystalle schon in der Löthrohrflamme eine leicht schmelzbare Legirung. Härte 9 bis 10. SG. nach Hampe 2,5345 (bei H<sub>2</sub>O von 17,2°). Spez. Wärme nach Kopp 0,225 bis 0,262 (Regnault). Nach Wöhler und Deville gehören die Krystalle dem quadratischen System an, nach v. Groddeck (A. 138. 83) sind sie monoklin. Wöhler und Deville fanden in den Borkrystallen 2,4% C neben 97,6% B. Hampe konnte keinen C darin nachweisen, fand jedoch 17% Al. Nach Joly (C. r. 97. 456) hat Hampe zu niedere T. angewandt. Die betreffenden Borkrystalle können aus Hampe's grossen schwarzen Krystallen von AlBr<sub>3</sub> durch Behandeln mit kochender HNO<sub>3</sub>, welche letztgenannte Verbindung löst, gewonnen werden.

Eine zweite Varietät bildet nach Wöhler und Deville farb-

lose bis hellgelbe Krystalle, welche zu sägeartigen, gezackten Prismen aneinander gereiht sind, oder kleine, achtseitige Prismen, an den Enden durch Octaëder begrenzt (Bordiamanten). Quadratisch (Sartorius v. Waltershausen, J. 1857. 90). SG. nach Hampe 2,615. Die Krystalle sind doppelbrechend und besitzen nach Hampe die Zusammensetzung  $C_2B_{12} + 3AlB_{12}$ . Die Härte ist etwas geringer als die der vorigen Modifikation.

Wöhler und Deville beschreiben noch eine dritte Abart des kryst. B, welche härter ist als Diamant und entsteht, wenn man wiederholt überschüssige Borsäure auf Al wirken lässt, und zwar bei einer T., bei welcher die Borsäure sich verflüchtigt.

Atomgewicht. Nach Berzelius aus dem Wassergehalt des Borax bestimmt (P. A. 2. 129; 8. 19) 11,04, Laurent (C. r. 29. 5; J. 1849. 226) 10,94, Dumas, 10,97 (Arch. [3] 55. 180; J. 1859. 4), Deville durch Analyse von Chlorbor 11,05 und 10,55, von Brombor 10,97, nach Seubert und Meyer 10,9.

Werthigkeit. B fungirt als dreiwerthiges Element. Es bildet mit Cl die Verbindung  $BCl_3$ , mit der Hydroxylgruppe  $Br(OH)_3$ . 2 At. B vereinigen sich mit je 3 At. zweiwerthiger Elemente in der Weise, dass je eines der drei zweiwerthigen Elemente dazu dient, durch seine zwei Verwandtschaftseinheiten die beiden B-At. im Mol. zusammenzuhalten:  $O < \begin{matrix} B=O \\ B=O \end{matrix}$  Borsäure- oder besser Diborsäureanhydrid. Mit dreiwerthigen Elementen verbindet sich B Atom für Atom:  $B \equiv N$ , wenn N als dreiwerthig betrachtet wird.

Erkennung. Charakteristisch für die Borsäureverbindungen ist die Grünfärbung der Flamme. Um die Färbung zu erhalten, muss man die Borsäure durch eine stärkere Säure ( $H_2SO_4$ ) erst frei machen, Cusalze müssen vorher entfernt sein. Die Borsäure reagirt auf Curcumpapier wie die Alkalien, dasselbe braun färbend.

## Bor und Wasserstoff.

### Borwasserstoff.

#### Borhydrid.

Soll nach Davy bei der Zersetzung von Borkalium mit  $H_2O$  entstehen, Wöhler und Deville (A. ch. [3] 52. 88; A. 105. 69) konnten unter den Umständen, unter denen Siliciumwasserstoff entsteht, keinen Borwasserstoff erhalten; ebenso gelang es Geuther nicht, die dazu nöthigen Legirungen von B und Mg zu erhalten (Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Nat. 2. 209). Gustavson (W. J. [2] 6. 521) erhielt beim Erhitzen von Natriumamalgam mit Chlorbor auf  $150^\circ$  nur B und freien H. Reinitzer (A. W. 82. 736) untersuchte die dunkelgelbe Lsg., welche beim Auswaschen des durch K aus Borsäure oder Borfluor-

kalium erhaltenen B entsteht. Aus der eingedampften Lsg. fällt  $\text{CaCl}_2$  einen grünlichbraunen Schlamm, der nach dem Auswaschen mit Alk. und Trocknen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein grünlichschwarzes Pulver mit 2,67% H bildet. Dies erglüht beim Erhitzen in einer Glasröhre und entwickelt ein mit grünesäumter Flamme brennendes Gas. Jones und Taylor (J. chem. soc. 35. 41; 39. 213) bereiteten Bormagnesium  $\text{Mg}_3\text{B}_2$  durch Zusammenschmelzen von Borsäure mit überschüssigem Mg, durch Erhitzen von amorphem B mit Mg in H oder aus Borchloriddampf und Mg. Dies Bormagnesium entwickelt mit HCl gasförmigen Borwasserstoff mit viel H. Farbloses Gas, wahrscheinlich  $\text{BH}_3$ , riecht sehr unangenehm, verbrennt mit glänzend grüner Flamme zu  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , scheidet im glühenden Rohre und an Porzellanscherben, die man in die Flamme hält, amorphes B ab, gibt mit Silbernitrat einen schwarzen Niederschlag, der Ag und B enthält und mit heissem  $\text{H}_2\text{O}$  Borwasserstoff entwickelt. Borwasserstoff ertheilt auch dem  $\text{H}_2\text{O}$ , mit welchem er in Berührung kommt, seinen Geruch, scheint mit  $\text{NH}_3$  eine Verbindung einzugehen, wird von  $\text{KMnO}_4$  zu Borsäure oxydirt. Gattermann (B. 22. 195) und Winkler (B. 23. 772) beschreiben einen festen, amorphen Borwasserstoff  $\text{B}_8\text{H}$ , der Uebermangansäure reduziert, Au, Pt, Hg, Cu etc. aus ihren Lsgn. metallisch fällt und sich schon in schwacher Glühhitze zersetzt.

## Bor und Sauerstoff.

### Bortrioxyd.

#### Boroxyd, Borsäureanhydrid.

$\text{B}_2\text{O}_3$ ; 100 Thle. enthalten 31,43 B, 68,57 O.

**Bildung und Darstellung.** Entsteht durch Verbrennen des B in reinem O oder durch starkes Glühen der Borsäure. Durch Oxydation von B mit  $\text{HNO}_3$ .

**Eigenschaften.** Spröde, glasartige Masse, SG. bei 4° 1,83 (Royer und Dumas), 1,75 bis 1,83 (Playfair und Joule, Soc. Mem. 3. 57). Nach Ditte SG. bei 0° 1,8766, bei 12° 1,8476, bei 80° 1,6988. Spez. Wärme zwischen 16 und 98° 0,2374 (Regnault, A. ch. [3] 1. 129), Bildungswärme aus B und O nach L. Troost und P. Hautefeuille (A. ch. [5] 9. 70) 317200 cal. pro Mol. S. 577° (Carnelley, Soc. 33. 278). Das nach dem Schmelzen erstarrte  $\text{B}_2\text{O}_3$  erhält zahlreiche Sprünge, deren Bildung von Lichtentwicklung begleitet ist (Dumas, A. ch. 32. 335).  $\text{B}_2\text{O}_3$  ist nur bei sehr hoher T. flüchtig; nach Wöhler und Deville verdampft es bei Nickelschmelzhitze, nach Ebelmen (A. ch. [3] 22. 211) vollständig in der stärksten Hitze des Porzellanofens. Schmeckt schwach bitter. Hygroskopisch, beim Lösen in  $\text{H}_2\text{O}$  zeigt sich nach Ditte (C. r. 85. 1069) starke Temperaturerhöhung, oft bis zum Sieden des  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O} = 6208$  cal. Treibt in der Glühhitze die meisten Säuren aus, zersetzt z. B. Karbonate,

Nitrate, Sulfate, und löst die meisten Metalloxyde, vielfach unter Bildung gefärbter Gläser.  $B_2O_3$  leitet die Elektrizität nicht, selbst nicht den Strom von 950 Elementen (Lapschin und Tichanowitsch, N. Petersb. Akad. Bl. 4. 81). Wird durch K, Na, Al, Mg reduziert, nicht durch P, durch Kohle in sehr hoher T. nur bei Gegenwart von N, H, Cl, Br oder  $CS_2$ ; hierbei entstehen BN,  $BCl_3$ ,  $BBr_3$ ,  $B_2S_3$ , durch  $PCl_5$  entsteht bei  $150^\circ$  Borchlorid und  $P_2O_5$ , durch  $P_2O_5$  entsteht  $BPO_4$ .  $B_2O_3$  scheint sich gewissen Säuren gegenüber wie eine schwache Base zu verhalten. Vergl. Borschwefelsäure, Borphosphorsäure und Borwolframsäure. In  $HFl$  löst sich  $B_2O_3$  zu  $B_2O_3 \cdot 6HFl \cdot H_2O = H_2B_2O_4 \cdot 6HFl$  (s. Fluorborsäure).

### Borsäuren.

Von  $B_2O_3$  leiten sich theoretisch drei Hydroxylsäuren ab:  $B_2O_3(OH)_2 = BO(OH)$  Metaborsäure;  $B_2O(OH)_2$  und  $B_2(OH)_6 = B(OH)_3$  Orthoborsäure. Von diesen Säuren ist nur die erste und dritte bekannt. Es existirt eine ganze Reihe von verschiedenen Borsäuren, die sich jedoch alle auf die gewöhnliche dreibasische Säure zurückführen lassen. Sie gehen aus dieser dadurch hervor, dass je 2, 3, 4 oder mehrere Mol. derselben sich zu Kondensationsprodukten vereinen, und dass aus zwei Mol. je eine Hydroxylgruppe ausscheidet, indem das eine O-At.  $H_2O$  bildet und das andere die Mol. bindet. Man unterscheidet so Mono-, Di-, Tri- und Tetraborsäure (Pyroborsäure). Die meisten dieser Säuren sind in freiem Zustande nicht bekannt, wohl aber ihre Salze. Berzelius beschrieb eine Säure  $H_6B_4O_9$ .

### Orthoborsäure.

Borsäure, Boraxsäure.

$H_3BO_3$ ; Konstitutionsformel  $B \begin{array}{l} \diagup OH \\ - OH \\ \diagdown OH \end{array}$ ; MG. 72,74; 100 Thle. enthalten 4,84 H, 17,74 B, 77,42 O.

Geschichtliches. Borsäure wurde 1702 von Homberg aus Borax abgeschieden und als Sal sedativum arzneilich benutzt. Baron erkannte 1742 den Borax als eine Verbindung von Sedativsalz mit Natron.

Vorkommen s. oben bei Bor.

Technische Darstellung. Man löst 3 Thle. kryst. Borax ( $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$ ) in 12 Thln. heissem  $H_2O$  und setzt  $HCl$  hinzu, bis Lackmuspapier die hellrothe Färbung zeigt. Nach dem Erkalten schiesst die Säure in kleinen, schuppigen Krystallen an, die man mit  $H_2O$  wäscht und aus heissem  $H_2O$  umkryst. Die Krystalle schliessen gewöhnlich etwas  $HCl$  ein, wovon man sie durch Erhitzen

bis auf 120° befreit. Bei Anwendung von  $H_2SO_4$  lässt sich diese durch Schmelzen bei Rothglühhitze entfernen.

Die in Europa verbrauchte  $H_3BO_3$  stammt bis auf geringe Mengen, die in Stassfurt aus Boracit dargestellt werden, aus den Soffionen Toscanas.  $H_3BO_3$  entströmt hier dem Boden mit Wasserdämpfen (die auch Ammoniumsalze enthalten und denen  $H_2S$  und Methan beigemischt sind). Man legt zur Gewinnung über den Spalten wasserdichte Bassins (Lagunen) an und leitet in das am höchsten liegende aus einer benachbarten Quelle  $H_2O$ . Nachdem die Flüss. 24 Stunden in der ersten Lagune gestanden hat, lässt man sie in die tieferliegende fließen und ergänzt in der ersteren das  $H_2O$ . Auf dieselbe Weise durchfließt die Flüss. alle Lagunen, bereichert sich stetig an  $H_3BO_3$  und sammelt sich schliesslich zur Klärung in einer Zisterne. Kurtz (D. 212. 500) fand in 11 Lagunenwasser:

	Gesamtrückstand	$B_2O_3$	$(NH_4)_2SO_4$
Castelnuovo . . . . .	8,565 g	4,154 g	1,695 g
Larderello . . . . .	6,720 .	4,032 .	0,760 .
Monterotondo, höchst gelegene Lagune	2,005 .	1,100 .	0,253 .
„ tiefst „ „	22,575 .	19,300 .	0,587 .

Zur Konzentration der Lsgn. benutzte man früher ein System von 16 in zwei Reihen von je 8 Stück terrassenförmig aufgestellten Bleipfannen, welche auf hölzernen Trägern so aufgestellt waren, dass ihr Boden die Decke eines sich unter dem ganzen System hinziehenden, in Cement gemauerten Kanals bildete. Unter die tiefste Pfanne jedes Systems wurde der Dampf einer Soffione geleitet, der seine Wärme an die Pfannen abgab. Jetzt wendet man eine ungefähr 100 m lange schiefe Ebene von wellenförmigen Bleiplatten an, über welche die Flüss. langsam fließt und deren untere Seite von Fumaroldämpfen bestrichen wird. Es setzen sich beim Verdampfen Calcium-, Magnesium- und Ammoniumsulfat ab. Die aus der hinreichend konz. Flüss. auskryst. Säure wird in Körbe zum Abtropfen und dann in einen warmen Raum zum Trocknen gebracht; sie enthält nach Payen ca. 74 bis 84%  $H_3BO_3$ . Die rohe Borsäure enthält nach Wittstein:

Kryst. Borsäure . . . . .	76,494
Wasser . . . . .	6,557
Schwefelsäure . . . . .	1,322
Kieselsäure . . . . .	1,200
Schwefelsaures Ammonium . . .	8,508
„ Manganoxyd . . .	Spuren
„ Magnesium . . .	2,632
„ Calcium . . .	1,018
„ Natrium . . .	0,917
„ Kalium . . .	0,369
„ Eisenoxyd . . .	0,365
„ Thonerde . . .	0,320
Chlorammonium . . . . .	0,298
Organische Substanzen . . . .	Spuren.

Siehe auch Payen (A. ch. 76. 247), Erdmann (J. pr. 13. 72), Wittstein (Repert. 72. 175), Vohl (D. 182. 173), Bowring (N. Ed. Ph. J. 28. 85), Thomson (Repert. 68. 382), Gilbert (D. 259. 383).

Lunge (D. 181. 370) zersetzt fein gepulverten Borocalcit mit  $H_2O$  und  $HCl$  und lässt die heiss geklärte Flüss., kryst. Bei 40% Borsäuregehalt des Minerals nimmt man auf 100 Thle. Mineral etwa 66 Thle. käuflicher  $HCl$ . Die Mutterlaugen, welche überflüssige  $HCl$ ,  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$  und  $NaCl$  enthalten, werden auf einer Centrifuge entfernt. In Nevada verdampft man den Boronatrocalcit in einer Bleipfanne mit  $H_2SO_4$  zu einem steifen Brei und behandelt die Masse in einem gusseisernen Cylinder bei Rothglut mit überhitztem Wasserdampf, wobei die Säure sublimirt und sich in einer mit Blei ausgelegten Kammer kryst. absetzt (Gutzkow, Z. 1874. 457). Nach Hobson (l. c. 1884. 422) wird der Boronatrocalcit mit  $H_2O$  gekocht und allmählich  $H_2SO_4$  hinzugesetzt.

Aus Stassfurtit wird  $H_3BO_3$  in analoger Weise dargestellt. Man nimmt auf 100 kg Mineral 150 kg  $HCl$  vom SG. 1,175 und 350 l  $H_2O$  (Filsinger, l. c. 1879. 351; Krause, l. c. 1876. 516).

Eigenschaften. Farblose Krystalle, nach Miller (P. 23. 558) triklinisch, nach Kenngott (A. W. 12. 26) monoklinisch. SG. nach Kirwan 1,479, nach Stolba (J. pr. 90. 457) bei 15° 1,434; nach Ditte (A. ch. [5] 13. 67) bei

0° . . . .	1,5463	60° . . . .	1,4165
12° . . . .	1,5172	80° . . . .	1,3828
14° . . . .	1,5128		

Ausdehnungskoeffizient zwischen 12 und 60° und zwischen 12 und 80°:

$$\triangle_{12}^{60} = 0,0015429 \quad \triangle_{12}^{80} = 0,0014785$$

S. 184 bis 186° (Carnelley, Soc. 33. 275). Lösl. bei 15° im 25,6fachen Gewicht  $H_2O$ , bei 100° im 2,9fachen. Es kryst. daher die grösste Menge aus, wenn eine heiss ges. Lsg. erkaltet. Nach Ditte (C. r. 85. 1069) löst 1 l  $H_2O$  bei

	$H_3BO_3$	$B_2O_3$		$H_3BO_3$	$B_2O_3$
0°	19,47	11,00	62°	114,16	64,50
12°	29,20	16,50	80°	168,15	95,00
20°	39,92	22,49	102°	291,16	164,50
40°	69,91	39,50			

Nach Brandes und Firnhaber (A. P. 7. 50; C. r. 85. 1069) lösen sich in 100 Thln.  $H_2O$

bei 19°	3,90 Thle. $H_3BO_3$	bei 62,5°	16,34 Thle. $H_3BO_3$
" 25°	6,72 " "	" 75°	21,15 " "
" 375	7,90 " "	" 87,5°	28,17 " "
" 50°	9,84 " "	" 100°	33,67 " "

SG. der bei 8° ges. Lsg. 1,014 (Anthon), bei 15° nach Stolba (J. pr. 9. 457) 1,0248. Bei der Lsg. absorbt 1 Mol. nach Ditte 3187 cal., um eine ziemlich ges. Lsg. zu geben. Dieselbe, wiederholt mit  $H_2O$  zusammengebracht, absorbt nur noch 241 cal. Lösungswärme  $H_3BO_3, H_2O = -5395,0$  cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. III. 196). In  $HCl$  leichter lösl. als in  $H_2O$ , ebenso in heissem Alk.; letztere Lsg. brennt mit schön grüner Flamme; ätherische Oele lösen



$\text{H}_3\text{BO}_3$  in beträchtlicher Menge (Rose, P. A. 80. 262), Aethyläther löst nur Spuren. Auch die meisten Alkohole und Kohlenwasserstoffe lösen  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . 100 Thle. Glycerin (SG. 1,26 bei  $15^\circ$ ) lösen bei

$0^\circ$	20	$30^\circ$	33	$60^\circ$	50	$90^\circ$	67
$10^\circ$	24	$40^\circ$	38	$70^\circ$	56	$100^\circ$	73
$20^\circ$	28	$50^\circ$	44	$80^\circ$	61		

Thle.  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (Hooper, Ph. J. Tr. [3] 13. 258).

Borsäurelsg. reagirt schwach auf Lackmus, färbt Curcumapapier rothbraun und dann auf Zusatz von einem Tropfen  $\text{NH}_3$  violett.

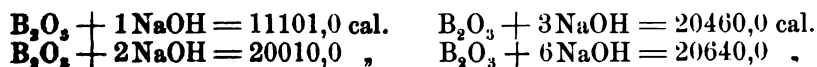
$\text{H}_3\text{BO}_3$  ist flüchtig mit Wasser- und Alkoholdämpfen, die Verflüchtigung ist am grössten bei Verdampfung des Hydratwassers. Dieses nimmt 10 bis 15%  $\text{B}_2\text{O}_3$  mit sich. Leitet man Wasserdampf bei  $110^\circ$  über  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , so bilden sich im kälteren Theil des Apparates Krystalle von  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , bei  $150^\circ$  entstehen Krystalle von  $\text{HBO}_2$  (Tschijewsky, Bl. [2] 42. 324).

$\text{H}_3\text{BO}_3$  verliert bei  $70^\circ$  noch kein  $\text{H}_2\text{O}$ , bei  $100^\circ$  entsteht Metaborsäure, bei höherer T. Pyroborsäure, zuletzt  $\text{B}_2\text{O}_3$  (s. u.). Eine bei  $90^\circ$  gesättigte wässrige Lsg. von  $\text{H}_3\text{BO}_3$  lässt sich nach Bartoli und Papasogli (B. 16. 1210a) durch den Strom von 7 bis 8 Bunsenelementen zerlegen. Heisse konz. Lsg. von  $\text{H}_3\text{BO}_3$  löst einige Sulfide und Oxyde (Tissier, C. r. 39. 192; 45. 411) und zersetzt die Carbonate der Alkalien und Erdalkalien (Popp, Suppl. 8. 10). Orthoborsäure ist dreibasisch, sie bildet nur unbeständige Salze, dagegen sehr beständige Ester.

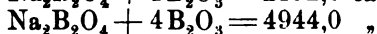
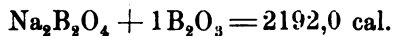
**Metaborsäure**  $\text{HBO}_2$  oder  $\text{BO}(\text{OH})$ ,  $[\text{B}(\text{OH})_3 - \text{H}_2\text{O}]$ , entsteht nach Schaffgotsch (P. 107. 427; J. 1859. 661); Bloxam (Soc. 12. 177; J. 1859. 71); Merz (J. pr. 99. 179; W. J. 1867. 121; J. 1866. 111) beim Erhitzen der Orthoborsäure auf  $100^\circ$ . Berzelius erhielt (Schw. 23. 161)  $\text{H}_6\text{B}_4\text{O}_9 \cdot (3\text{H}_2\text{O}, 2\text{B}_2\text{O}_3)$ , wenn er Orthoborsäure beträchtlich über  $100^\circ$  erhitzte.

**Pyroborsäure** (Tetraborsäure)  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $[4\text{B}(\text{OH})_3 - 5\text{H}_2\text{O}]$  (Merz l. c.) entsteht beim anhaltenden Erhitzen von Orthoborsäure auf  $140^\circ$  oder auf  $160^\circ$  im trocknen Luftstrom (Ebelmen und Bouquet, A. ch. [3] 17. 63); glasig geschmolzene, brüchige Masse.

Von den Salzen (Boraten) der verschiedenen Borsäuren sind diejenigen der Meta- und Tetraborsäure am beständigsten, von der Orthoborsäure kennt man nur wenige unbeständige Salze. Gewisse Borate können vorläufig nur als Verbindungen von Metalloxyden mit  $\text{B}_2\text{O}_3$  defnirt werden. Die Borsäuren werden leicht durch andere Säuren aus ihren Salzen verdrängt. Die Borate der schwach positiven Metalle lassen sich fast nur durch Schmelzen von  $\text{B}_2\text{O}_3$  mit den Metalloxyden darstellen und werden durch  $\text{H}_2\text{O}$  oder durch  $\text{CO}_2$  an feuchter Luft zersetzt. Alle Borate bilden leicht mit Borsäure saure Salze, die aber schon durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt werden, da sie alkalisch reagirende Lsgn. geben. Nach thermochemischen Untersuchungen entsteht beim Lösen von  $\text{B}_2\text{O}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$  die zweibasische Säure, so dass das normale Salz  $\text{R}_2\text{B}_2\text{O}_4 = \text{RBO}_2$  ist. Der Wärmeeffekt beträgt beim Lösen von



Weiterer Zusatz von Borsäure zu einer Lsg. dieses Salzes veranlasst Wärmeentwicklung, wahrscheinlich in Folge Bildung saurer Salze, wenn auch die Lsg. alkalisch reagirt.



(Thomsen, Thermochem. Unters. I. 206).

Am besten charakterisirt sind die Alkaliborate. Diese sind llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , ihre konz. Lsgn. röthen Lackmus, stark verdünnte Lsgn. reagiren alkalisch, absorbiren  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  und treiben  $\text{NH}_3$  aus. Ganz unlösl. ist kein Borat. Die schwerlösl. werden durch  $\text{H}_2\text{O}$  leichter zersetzt als die leichter lösl. Alle Borate schmelzen bei hoher T. und erstarren zu Gläsern, die oft gefärbt sind, bei starkem Erhitzen alle Säure verlieren und kryst. Oxyde zurücklassen.

Anwendung. Zur Fabrikation des Borax, als Antisepticum zum Konserviren von Fleisch, Milch, Bier etc.; Gahn's Aseptin besteht aus 2 Thln. Borsäure und 1 Thl. Kalialaun. Glacialin, zu gleichem Zwecke dienend, ist eine Lsg. von Borsäure, Borax, Glycerin und Zucker in  $\text{H}_2\text{O}$  (Reichardt, Desinfektion und desinfiz. Mittel, Jena 1881. 117). Das Konservesalz der chemischen Fabrik Eisenbüttel bei Braunschweig (D.R.P. Nr. 13545) wird durch Schmelzen von 4 Mol. Borsäure mit 1 Mol. Natriumphosphat bei  $120^\circ$  erhalten, worauf  $\text{KNO}_3$  und  $\text{NaCl}$  zugesetzt und auf  $130^\circ$  erh. wird. Boroglycerin von Barff (D.R.P. Nr. 18108) wird durch Erhitzen eines Gemisches von 92 Thln. Glycerin und 62 Thln. Borsäure auf  $200^\circ$  erhalten.

## Bor und Chlor.

### Borchlorid.

$\text{BCl}_3$ ; MG. 117,5 (nach Stas 117,11); 100 Thle. enthalten 9,37 B und 90,63 Cl.

Bildung und Darstellung. Beim Erhitzen von amorphem B in trockenem Cl (Berzelius, P. A. 2. 147). Durch Erhitzen von B mit  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{AgCl}$ . Durch Ueberleiten von Cl über ein glühendes Gemenge von gepulvertem  $\text{B}_2\text{O}_3$  und Kohle (Dumas, A. ch. [2] 31. 436; 33. 376). Bei Einwirkung von trockenem  $\text{HCl}$  auf B. Aus B und  $\text{AgCl}$  oder  $\text{HgCl}_2$ . Man mischt geschmolzenes und gepulvertes  $\text{B}_2\text{O}_3$  mit dem gleichen Gewicht Holzkohlenpulver, formt daraus Kugeln, unter Zusatz von Oel oder Gummi, glüht im Hofmann'schen Verbrennungsofen und leitet Cl darüber. Das Produkt leitet man zunächst durch eine weite Vorlage, in welcher sich Aluminiumchlorid absetzen kann, und kühlt das darauffolgende U-Rohr mit Eis. Man wäscht amorphes B mit salzsäurehaltigem  $\text{H}_2\text{O}$  aus, dann mit Alk. und Ae., trocknet; bringt es in ein Porzellanrohr, leitet H durch, glüht und leitet nach Entfernung von allem  $\text{H}_2\text{O}$  Cl durch das Rohr. Man erh. 2 Thle.  $\text{PCl}_3$  mit 1 Thl.  $\text{B}_2\text{O}_3$  3 bis 4 Tage auf  $150^\circ$ . Die gekühlten

Rohre werden vorsichtig geöffnet und zuerst im Wasserbade, dann im Sandbade und zuletzt bis zum Glühen erh. (Gustavson, B. 3. 426; 4. 979; W. J. [2] 6. 521).

**Eigenschaften.** Farblose, stark lichtbrechende Flüss., raucht stark an der Luft, Sied.  $18,23^\circ$  bei 760 mm Druck (Regnault, Acad. des Sc. 26. 658; J. 1863. 70). Tension des Dampfes in mm Hg bei

$-30^\circ$	98,25	$10^\circ$	562,94	$50^\circ$	2042,25
$20^\circ$	159,46	$20^\circ$	807,50	$60^\circ$	2658,52
$10^\circ$	250,54	$30^\circ$	1127,50	$70^\circ$	3392,12
$0^\circ$	381,32	$40^\circ$	1535,25	$80^\circ$	4248,28

In der Spannkraftsformel  $\log F = a + b\alpha^t + c\beta^t$ , in welcher F die in mm Hg ausgedrückte Spannkraft, t die in Centigraden ausgedrückte T. des Dampfes  $+27$  bedeutet, ist:  $a = 4,8139298$ ,  $b = -2,7690345$ ,  $c = 0,0120096$ ,  $\log \alpha = 0,9965575 - 1$ ,  $\log \beta = 0,9770709$ .  $\text{BCl}_3$  dehnt sich bei geringer Erhöhung der T. sehr stark aus. SG. 1,35 bei  $17^\circ$  (Wöhler und Deville, C. r. 70. 185), D. 4,0553, gefunden 4,065 (Wöhler und Deville, A. ch. [37] 52. 84). Bildungswärme nach Troost und Hautefeuille (A. ch. [5] 9. 70) 104000 cal. pro Mol., wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  unter Wärmeentwicklung (79,200 cal. pro Mol.) in  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_3\text{BO}_3$  zersetzt (Troost und Hautefeuille l. c.). Mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$  bildet es festes Hydrat, wahrscheinlicher ein Oxychlorid, welches beim Glühen im H-Strom B hinterlässt. Mit  $\text{SO}_3$  gibt  $\text{BCl}_3$  bei  $120^\circ$  Sulfurylchlorid.

$\text{BCl}_3$  wirkt beim Sied. nicht auf Na ein, auf Zinkstaub nicht bei  $200^\circ$ , auf S nicht bei  $250^\circ$  (Gustavson, Z. 1871. 418).

$2\text{BCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$  entsteht unter starker Erwärmung aus  $\text{BCl}_3$  und  $\text{NH}_3$  als weisses, kryst. Pulver, welches mit  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Ammoniumborat zerfällt.

$\text{BCl}_3 \cdot \text{PH}_3$  entsteht nach v. Besson (C. r. 110, 80 bis 82) aus  $\text{BCl}_3$  und  $\text{PH}_3$ ; weisse, feste Masse, leicht zersetzlich, gibt mit  $\text{NH}_3$  bei  $80^\circ$   $(\text{BCl}_3)_2(\text{NH}_3)_9$ .

$\text{BCl}_3$  bildet mit anderen Chloriden leicht Doppelverbindungen:

$\text{BCl}_3 \cdot \text{NOCl}$  entsteht nach Geuther (J. pr. [2] 8. 854) durch Einwirken von Untersalpetersäure auf  $\text{BCl}_3$ . Gelbe, scheinbar rhombische Octaëder und Prismen, schmilzt bei 23 bis  $24^\circ$ , gibt mit  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{HNO}_3$ .

$\text{BCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$  entsteht nach Gustavson (W. J. 1871. 417) aus Phosphoroxychlorid und  $\text{BCl}_3$  oder  $\text{B}_2\text{O}_3$ , auch aus  $\text{BCl}_3$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; starr, farblos, schmilzt im verschlossenen Rohr bei  $73^\circ$ , wird durch wiederholtes Sublimieren und durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt.

$\text{BCl}_3 \cdot \text{CNCl}$  und  $\text{BCl}_3 \cdot \text{CNH}$  beschreibt Martius (J. 1858. 71).

**Boroxychlorid**  $\text{BOCl}$  entsteht durch Erhitzen von  $\text{B}_2\text{O}_3$  mit  $\text{BCl}_3$  auf  $150^\circ$  (Gustavson, W. J. 1870. 521). Weisse Gallerte, verliert bei  $100^\circ$  die Hälfte des angewandten Chlorids, bei starkem Erhitzen den Rest.

**Boroxyltrichlorid**  $\text{BOCl}_3$ . Soll nach C. Counciler (J. pr. [2] 18. 399) als Nebenprodukt bei Darstellung von  $\text{BCl}_3$  durch Erhitzen eines Gemenges von Kohle und  $\text{B}_2\text{O}_3$  in  $\text{Cl}$  entstehen. Gelbgrüne Flüss., zerfällt beim Erwärmen und durch  $\text{H}_2\text{O}$ . Lorenz (A. 247. 226) konnte beide Oxychloride nicht erhalten. Vergl. Michaelis und Becker, B. 14. 914.

## Bor und Brom.

### Bortribromid.

$\text{BBr}_3$ ; MG. 250,18; 100 Thle. enthalten 4,357 B und 95,643 Br.

Durch Erhitzen eines Gemenges von  $\text{B}_2\text{O}_3$  und Kohle in Br-Dampf (Poggiale, C. r. 22. 127; A. 60. 191). Durch Erhitzen von im H-Strome getrocknetem amorphem B in Br-Dampf (Wöhler und Deville, A. ch. [3] 52. 89; A. 105. 73). Die Dämpfe von  $\text{BBr}_3$  werden in stark gekühlter Vorlage verdichtet, das Produkt wird mit Hg digerirt und rektifizirt (Gattermann, B. 22. 195).  $\text{BBr}_3$  entsteht auch beim Erhitzen von  $\text{B}_2\text{O}_3$  mit  $\text{PBr}_3$  (Gustavson, B. 2. 661). Farblos, dickflüssig, SG. 2,69 (Wöhler und Deville, A. ch. [3] 52. 89; A. 105. 73), Sied.  $90,5^\circ$  (Wöhler und Deville l. c.), bildet an der Luft Nebel. SG. des Dampfes 8,772. Gibt mit  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{H}_3\text{BO}_3$  und  $\text{HBr}$ . Bildet mit trockenem  $\text{NH}_3$  einen weissen Körper, der mit  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{NHBr}$  und Ammoniumborat zerfällt (Nicklès, C. r. 60. 800; Gautier, C. r. 63. 920).

## Bor und Jod.

### Bortrijodid.

$\text{BJ}_3$ ; MG. 390,52; 100 Thle. enthalten 2,791 J und 97,209 Br.

Wöhler und Deville (A. ch. [3] 52. 90) erhielten  $\text{BJ}_3$ , als sie J auf B bei hoher T. wirken liessen. Nach Juglis entsteht es bei Einwirken von J-Dampf auf ein glühendes Gemenge von Kohle und  $\text{B}_2\text{O}_3$ , nach Moissan (C. r. 1891. 112. 717) aus J und B bei 700 bis  $800^\circ$ , auch aus  $\text{HJ}$  und  $\text{BCl}_3$  im rothglühenden Rohr. Zur Darstellung trocknet man amorphes B im H-Strom, leitet  $\text{HJ}$  darüber und erh. bis zum Erweichen des böhmischen Glases.

Grosse, blätterige Krystalle, sehr hygroskopisch, lösl. in  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , zersetzt sich am Licht mit  $\text{H}_2\text{O}$ , verbrennt in O mit glänzender Flamme zu J und  $\text{B}_2\text{O}_3$ , wird durch P leicht, durch S beim Schmelzen leicht zersetzt.  $\text{POCl}_3$  wirkt energisch ein.

## Bor und Fluor.

### Bortrifluorid.

$\text{BF}_3$ ; MG. 68,08; 100 Thle. enthalten 16,011 B, 83,989 Fl.

Darstellung. Aus 1 Thl.  $\text{B}_2\text{O}_3$  und 2 Thln. Flussspath in einem an einem Ende zugienieteten Flintenlaufe bei Weissglut (Gay-

Lussac und Thénard, A. ch. 69. 204). Durch Erwärmen eines Gemenges aus 1 Thl. verglaster  $B_2O_3$  und 2 Thln. Flussspath mit 12 Thln. konz.  $H_2SO_4$  oder eines Gemenges aus gleichen Theilen geschmolzenem Borax und Flussspath mit 12 Thln. konz.  $H_2SO_4$  in einer gläsernen Gasentbindungsflasche. Das Produkt enthält etwas Fluorsilicium. Durch Erhitzen von Borfluorkalium und 15 bis 20% geschmolzener  $B_2O_3$  mit konz.  $H_2SO_4$ . Das Gas fängt man über Hg auf (Schiff, Spl. 5. 172).

Eigenschaften. Farbloses Gas, SG. 2,37, wird bei  $-110^\circ$  unter starkem Druck zu einer ätherartigen Flüss. verdichtet (Faraday, A. ch. Ph. 56. 152), riecht stechend, raucht stark und röthet Lackmuspapier an feuchter Luft, wirkt auf organische Substanzen wasserentziehend wie konz.  $H_2SO_4$ , wird durch den elektrischen Funken nicht zersetzt, der überspringende Funke zeigt im Spectroskop eine blaue Linie (Seguin, C. r. 54. 933), ist nicht brennbar.  $H_2O$  absorbirt 700 Vol.  $BFl_3$  (Davy), nach Basarow bei  $0^\circ$  1043 Vol. (korr.) unter Wärmeentwicklung:  $BFl_3, H_2O = 24510 \text{ cal.}$  (Hammert, C. r. 90. 312). Dabei entsteht Borfluorwasserstoff oder Fluorborsäure. Die bei gewöhnlicher T. gesättigte Lsg. hat SG. 1,77 (Davy l. c.). Beim Erhitzen der Lsg. entweicht  $BFl_3$ , dann dest. Fluorborsäure.  $H_2SO_4$  vom SG. 1,85 absorbirt 150 Vol.,  $H_2O$  scheidet daraus  $H_3BO_3$  ab. Die Alkali- und Erdalkalimetalle überziehen sich beim Erhitzen in  $BFl_3$  mit einer schwarzen Rinde, nach deren Bersten die Metalle mit Flamme zu Metallborfluoriden unter Abscheidung von B verbrennen (Berzelius, P. A. 2. 138). Von gebranntem Kalk wird  $BFl_3$  absorbirt, besonders beim Erwärmen, unter Bildung einer schmelzbaren Masse, aus der konz.  $H_2SO_4$   $BFl_3$  entwickelt (Davy, Phil. Transact. 1812. 368). Glühendes Fe wirkt auf  $BFl_3$  nicht ein.  $BFl_3$  verwandelt Alk. unter Abscheidung von  $H_3BO_3$  in Ae. (Liebig und Wöhler, P. A. 24. 171; J. 13. 221). Bildet mit trockenem  $NH_3$  festes, unzersetzt sublimirbares  $BFl_3 \cdot NH_3$  und die flüssigen  $BFl_3 \cdot (NH_3)_2$  und  $BFl_3 \cdot (NH_3)_3$ . Letztere zersetzen sich beim Erwärmen, an der Luft und in trockener  $CO_2$  zu  $NH_3$  und  $BFl_3 \cdot NH_3$  (Davy l. c.).  $BFl_3$  vereinigt sich nach Kuhlmann mit Stickstoffoxyd, salpetriger Säure, Untersalpetersäure und  $HNO_3$  (A. 39. 320). Trockener Phosphorwasserstoff vereinigt sich mit  $BFl_3$  bei  $-50^\circ$  zu einer festen, weissen Masse  $2BFl_3 \cdot PH_3$ , die bei gewöhnlicher T. sich zersetzt (v. Besson, C. r. 110. 80 bis 82).

### Borfluorwasserstoff.

#### Wasserstoffborfluorid.

$HBFl_4$ , von Berzelius (P. A. 2. 113) 1824 dargestellt. Man leitet  $BFl_3$  in  $H_2O$ , bis dasselbe stark sauer reagirt, wobei sich 0,25 des B als  $HBO_2$  (Metaborsäure) ausscheidet. Entsteht auch durch Auflösen von kryst.  $H_3BO_3$  in abgekühlter verd.  $HFl$  bis zur Sättigung. Durch Zersetzung von Fluorborsäure mit  $H_2O$ . Nach Landolph (C. r. 86. 603) entsteht reine (wasserfreie) Säure aus  $BFl_3$  und Anethol als farblose Flüss., welche bei  $130^\circ$  nicht ohne Zersetzung siedet und an feuchter Luft in  $H_3BO_3$  und  $HFl$  zerfällt.

$HBFl_4$  ist nur in wässriger Lsg. bekannt und eine starke Säure, welche sich mit Basen zu den Salzen  $BFl_4M$  vereinigt (Berzelius l. c.).

Bei Konzentration der wässerigen Lsg. entweicht  $\text{HFl}$  und es entsteht Fluorborsäure. Verdünnte Säure greift Glas nicht an, beim Verdampfen wirkt  $\text{HFl}$  auf das Glas. Beim Verdampfen bei Gegenwart von  $\text{H}_3\text{BO}_3$  entsteht Fluorborsäure ohne Entwicklung von  $\text{HFl}$ .

Metallborfluoride, Borfluormetalle bilden sich durch Auflösen von Metalloxyden oder kohlensauen Salzen in  $\text{HBF}_4$ , beim Zusammenbringen von Borfluorid oder Fluorborsäure mit Fluormetallen, beim Auflösen eines Fluormetalls mit  $\text{H}_3\text{BO}_3$  in wässriger  $\text{HFl}$  (hierbei geht die Hälfte des Fluorids in Oxyd über). Sie sind meist krystallisierbar und in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Beim Erhitzen zerfallen sie in Fluorid und  $\text{BF}_3$ . Mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dest. geben sie  $\text{BF}_3$  und  $\text{HBF}_4$ . Beim Schmelzen mit Alkalikarbonat liefern sie Fluorid und Borat (Marignac, Fr. 1. 405). Einige (Ba, Ca, Pb etc.) bilden beim Lösen in  $\text{H}_2\text{O}$  sogen. basische Salze, andere werden von Alk. theilweise zersetzt, manche reagiren sauer.

### Fluorborsäure.

$\text{H}_4\text{F}_3\text{BO}_2$  wurde von Thénard und Gay-Lussac (Recherch. physico-chimiq. 2. 38) 1810 entdeckt und 1842 von Berzelius näher untersucht (P. A. 58. 503; 59. 644). Sie entsteht beim Destilliren von  $\text{HBF}_4$ . Man löst  $\text{H}_3\text{BO}_3$  in konz.  $\text{HFl}$  bis zur Sättigung, konz. die Lsg. auf dem Wasserbade, kocht so lange bedeckt, bis sich dicke, weisse Nebel bilden, und lässt unter einer Glocke neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erkalten. Durch Zusammenschmelzen von 8,5 Thln. kryst. Borax und 10 Thln. Flussspath und nachherige Dest. mit 17 Thln. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhält man  $\text{H}_4\text{F}_3\text{BO}_2$  nicht frei von Si.

Dicke Flüss. vom SG. 1,584, nicht unzersetzt flüchtig, verkohlt organische Substanzen, verwandelt Alk. in Ae., gibt mit  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{HBF}_4$  und  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Nach Basarow (C. r. 78. 1698; Bl. 22. 8; B. 1874. 823, 1121) ist die Verbindung nur eine Lsg. von  $\text{H}_3\text{BO}_3$  in  $\text{HFl}$ . Nach ihm entweicht beim Erhitzen derselben auf  $140^\circ$   $\text{BF}_3$  in dicken Dämpfen, bei  $160$  bis  $170^\circ$  dest. eine dicke, stark rauchende Flüss. vom SG. 1,77, bei  $175$  bis  $180^\circ$  eine weniger rauchende Säure vom SG. 1,658; D. bei  $228^\circ$  16,4; zeigt vollständige Dissociation an. Man kann die Verbindung als Verbindung von  $\text{H}_3\text{BO}_3$  mit  $\text{HFl}$ , als Borfluoridhydrat  $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  oder als Oxyfluorid  $\text{BF}(\text{OH}_2 + 2\text{HFl})$  betrachten.

Landolph (B. 1879. 1583) beschreibt zwei Fluorborsäuren. Die eine  $\text{B}_2\text{H}_4\text{O}_7$ ,  $3\text{HFl}$  entsteht bei Einwirkung von  $\text{BF}_3$  auf flüssiges Amylen, siedet bei  $160^\circ$ , zersetzt sich mit  $\text{H}_2\text{O}$ ; die andere als Nebenprodukt beim Einwirken von  $\text{BF}_3$  in der Hitze auf Anethol entstehend, ist  $\text{B}_2\text{H}_4\text{O}_7$ ,  $2\text{HFl}$ , raucht an der Luft, siedet bei  $130^\circ$ , D. 4,72, zersetzt sich mit  $\text{H}_2\text{O}$ .

## Bor und Schwefel.

### Borsulfid.

$\text{B}_2\text{S}_3$ ; MG. 117,74; 100 Thle. enthalten 18,515 B, 81,485 S.

B verbrennt beim Erhitzen in S-Dampf bei Weissglühhitze mit rothem Lichte zu  $\text{B}_2\text{S}_3$  (Berzelius, P. A. 2, 145). Durch gelindes

Glühen von amorphem B in trockenem  $\text{H}_2\text{S}$  (Wöhler und Deville, A. ch. [3] 52. 90; A. 105. 72). Man formt aus einem Gemisch von  $\text{B}_2\text{O}_3$  und Kohle Kugeln, glüht diese bei Luftabschluss und dann in einer Porzellanröhre in  $\text{CS}_2$ -Dampf. Das Schwefelbor findet sich in den mit Eis gekühlten Kondensationsflaschen, auf dem verdichteten  $\text{CS}_2$  schwimmend (Fremy, A. ch. [3] 38. 312; C. r. 35. 27; 36. 178; A. 84. 227; J. 1852. 341; 1853. 327).

Weisse Masse, nach Fremy gelblich, öfter kleine Krystalle, riecht stechend, wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  mit grosser Heftigkeit zu  $\text{H}_3\text{BO}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$  zersetzt, ist im H-Strome schmelzbar und im  $\text{H}_2\text{S}$ -Strome flüchtig.

**Borschwefelsäure** wird durch Lösen von  $\text{H}_3\text{BO}_3$  in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhalten. Merz (J. pr. 99. 181; J. 1866. 112) erhielt die Verbindung  $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$ ; Schultz-Sellak (B. 4. 15)  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{B}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und Gustavson (B. 6. 10)  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ . D'Arcy (Soc. 1889. 155) stellte aus  $\text{H}_3\text{BO}_3$  und  $\text{SO}_3$   $\text{B}(\text{HSO}_4)_3$  dar, konnte dagegen die oben genannten Körper nicht erhalten.

## Bor und Stickstoff.

### Borstickstoff.

#### Bornitrid.

BN; MG. 24,91; 100 Thle. enthalten 43,758 B, 56,242 N.

**Geschichtliches.** Von Balmain 1842 entdeckt (Phil. Mag. [3] 21. 170; 22. 467; 23. 71; 24. 191; J. pr. 27. 422; 30. 14; 32. 494) und wegen seiner Eigenschaft, in der oxydirenden Flamme mit grünlichweissem Lichte zu phosphoresciren, Aethogen genannt. Er betrachtete das BN als analog dem Cyan und will auch Verbindungen mit Metallen (Aethonide) durch Erhitzen von Quecksilbercyanid, S, Borsäure und Schwefelmetallen erhalten haben. Wöhler (A. 74. 70; P. A. 79. 467; J. 1850. 278) erkannte 1850 die richtige Zusammensetzung des BN.

**Vorkommen.** Warington (J. pr. 64. 438; J. 1854. 892), welcher annimmt, dass  $\text{H}_3\text{BO}_3$  in den vulkanischen Gegenden ein Zersetzungsprodukt des BN ist, will Spuren desselben in der  $\text{H}_3\text{BO}_3$  und dem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  von Volcano gefunden haben.

**Darstellung.** Bildet sich beim Weissglühen von amorphem B in N; schon bei Glühhitze erfolgt die Verbindung unter Feuererscheinung, in Stickoxyd,  $\text{NH}_3$  oder atmosphärischer Luft (Wöhler und Deville, A. ch. [3] 52. 82; A. 105. 69; Hempel, B. 23. 3388). Bei lebhaftem Weissglühen von  $4\text{B}_2\text{O}_3$  und 1 Kohlepulver in N (Wöhler). Beim Glühen von Borax (Wöhler, A. 74. 70) oder  $\text{B}_2\text{O}_3$  (H. Rose, P. A. 80. 265; J. 1850. 279) mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Ferrocyankalium (Wöhler l. c.), Cyankalium, Cyanquecksilber, Mellon (Marignac, A. 79. 247), Harnstoff (Darmstadt, A. 151. 255; Bl. [2] 12. 348; J. 1869. 239).

Man leitet nach Martius (A. 109. 80; J. 1858. 71) den aus Borchlorid und  $\text{NH}_3$  entstehenden Dampf mit  $\text{NH}_3$  durch ein glühendes Rohr. Beim Erhitzen der Verbindung von  $\text{BCl}_3$  mit Aethylamin auf  $200^\circ$  (Gustavson, Z. [2] 6. 521). Durch Glühen eines Gemisches von 1 Thl. wasserfreiem Borax mit 2 Thln.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (oder 7 Thln.  $\text{B}_2\text{O}_3$  mit 9 Thln. Harnstoff) im bedeckten Platintiegel und Kochen der umgeschmolzenen, zerriebenen Masse mit salzsäurehaltigem  $\text{H}_2\text{O}$ . BN enthält immer etwas  $\text{B}_2\text{O}_3$ , die auch durch Behandeln mit  $\text{HF}$  nicht ganz entfernt werden konnte (Wöhler l. c.).

**Eigenschaften.** Amorphes, leichtes, weisses, körniges, auf die Haut talkartig wirkendes Pulver, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , unschmelzbar, phosphoreszirt beim Erhitzen mit grünlichweisser Farbe, sehr indifferent gegen andere Körper. In Luft,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{J}$  oder  $\text{CS}_2$  erh. verändert es sich nicht (Darmstadt l. c.), verbrennt aber in mit  $\text{O}$  angeblasener Alkoholflamme mit grünlichweissem Lichte (Wöhler l. c.), in  $\text{Cl}$  bildet sich bei der stärksten Glühhitze Borchlorid (Darmstadt l. c.). Beim Erhitzen in Wasserdampf oder mit  $\text{H}_2\text{O}$  im Rohr auf  $200^\circ$ , oder beim Schmelzen mit  $\text{KOH}$  wird BN in  $\text{NH}_3$  und  $\text{B}_2\text{O}_3$  zersetzt. Ebenso wirken langsamer heisse, konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , rascher  $\text{HCl}$  im zugeschmolzenen Rohre bei  $160^\circ$  bis  $200^\circ$ .  $\text{HF}$  bildet  $\text{NH}_4\text{BFl}_4$ . Beim Schmelzen mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  entstehen Kaliumcyanat und -borat, bei überschüssigem BN auch Cyankalium. Die Oxyde von  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Hg}$  werden beim Glühen mit BN unter Bildung von Stickoxyd oder salpetriger Säure ohne Feuererscheinung reduziert (Wöhler l. c.).

## Bor und Phosphor.

**Borophosphorsäure**  $\text{BPO}_4$  entsteht nach A. Vogel (W. J. 1870. 125) durch Einwirken von kryst.  $\text{H}_3\text{BO}_3$  auf konz. reine  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Dieselbe Verbindung entsteht beim Glühen von  $\text{B}_2\text{O}_3$  mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  oder beim Erhitzen von  $\text{B}_2\text{O}_3$  mit  $\text{PCl}_3$  oder  $\text{POCl}_3$  (Gustavson, Z. 1871. 417). Die überschüssige  $\text{P}_2\text{O}_5$  lässt sich durch siedendes  $\text{H}_2\text{O}$  entfernen. G. Meyer (B. 1889. 2919b) dampft die Lsgn. von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ein und erhält beim Behandeln des Rückstandes mit  $\text{H}_2\text{O}$  ein weisses Pulver von obiger Zusammensetzung. Unlösl. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. in  $\text{KOH}$ , wird durch Säuren nicht zersetzt.

## Bor und Kohlenstoff.

**Borocarbide.** Die von Hampe dargestellten Krystalle (A. 183. 75), die wesentlich aus  $\text{AlB}_{12}$  bestehen, hinterlassen, wenn sie bei sehr hoher T. dargestellt wurden, nach Joly (C. r. 97. 456) beim Behandeln mit kochender  $\text{HNO}_3$  ein schwarzes, kryst., metallglänzendes Pulver,  $\text{CB}_6$ , vom SG. 2,542 bei  $17^\circ$ . Hampe konnte diese Krystalle nicht erhalten.



## Bor und Metalle.

**Borkalium** entsteht beim Erhitzen von B mit K (Davy); graue Masse, welche Gay-Lussac und Thénard für ein Gemenge hielten, soll sich mit  $H_2O$  zersetzen.

**Kaliummetaborat**  $KBO_2$ , durch Schmelzen von 1 Aeq.  $B_2O_3$  mit 1 Aeq.  $K_2CO_3$  erhalten, scheidet sich aus der im Vakuum verdampften Lsg. nach Schabus (Bestimmung der Krystallisationsgestalten. Wien 1855) in monoklinen Krystallen ab, schmeckt ätzend alkalisch.

**Saure Kaliummetaborate.**  $KBO_2 + HBO_2 + 2H_2O$  entsteht durch Sättigung einer Lsg. von  $K_2CO_3$  bei Siedhitze mit  $H_3BO_3$  und nachheriges Zusetzen von KOH (Laurent, A. ch. [2] 67. 215; A. 76. 257; J. 1850. 255). Reguläre sechsseitige Prismen.

$KBO_2 + 2HBO_2 + 3H_2O$  scheidet sich in rechtwinkligen Prismen ab, wenn bei Darstellung des vorigen Salzes weniger KOH angewandt wird.

$KBO_2 + 2HBO_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$  kryst. nach Reissig (A. 127. 33; J. pr. 91. 63; J. 1867. 137) aus einer bis  $6^\circ$  abgekühlten Lsg. von 2 Aeq.  $H_3BO_3$  und 1 Aeq.  $K_2CO_3$  in luftbeständigen, rhombischen Säulen.

$KBO_2 + 4HBO_2 + 2H_2O$  entsteht nach Rammelsberg (P. A. 95. 199) durch Versetzen einer siedenden Lsg. von  $K_2CO_3$  mit soviel  $H_3BO_3$ , dass die Flüss. sauer reagiert; luftbeständige Prismen.

$K_2O.5B_2O_3 + 8H_2O$  erhielt Rammelsberg (l. c.) aus wässriger, kochend mit  $H_3BO_3$  ges. Lsg. von KOH in rhombischen Tafeln.

$K_2O.6B_2O_3 + 10H_2O$  beschreibt Laurent.

**Kaliumborfluorid**, Borfluorkalium  $KBFl_4$  wird aus lösl. Kaliumsalz durch  $HBF_4$  gefällt. Durch Erhitzen eines Gemisches von geschlämtem Flussspath (159 g), kryst.  $H_3BO_3$  (62 g) und konz.  $H_2SO_4$  (327 g) bis zur Siede-T. und Zusatz eines lösl. Kaliumsalzes (Stolba, Ch. C. 1872. 395). Gallertartiger, durchsichtiger Niederschlag oder weisses Pulver, schmeckt schwach bitter, lösl. in 70 Thln. kalten  $H_2O$ , kryst. daraus in wasserfreien, sechsseitigen Säulen. In Alk. und kohlensauren Alkalien lösl.  $NH_3$  scheidet Kieselsäure ab, wenn das Salz Siliciumfluorkalium enthält. Schmilzt beim Erhitzen, zerfällt bei hoher T. in KFl und  $BFl_3$ .

**Fluorborsaures Kalium**  $B_2O_3.2KFl$ , durch Zusammenschmelzen von  $H_3BO_3$  mit KFl erhalten, gibt beim Schmelzen mit  $K_2CO_3$   $KBO_2.KFl$ . Schiff und Sestini (A. 228. 72) erhielten durch Lösen von 7 g  $B_2O_3$  in 12 g KFl  $B_2O_3.2KFl$ , die mit  $K_2CO_3$  geschmolzen ebenfalls  $KBO_2.KFl$  gibt.

## Natriumtetraborat.

### Borax.

$Na_2B_4O_7 + 10H_2O$  oder  $NaBO_2 + HBO_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$ ; MG. 381,2;  
100 Thle. enthalten 16,1  $Na_2O$ , 36,5  $B_2O_3$ , 47,0  $H_2O$ .

**Vorkommen.** In Südamerika in den Gruben von Vinquinta, besonders aber in Asien (Tartarei, Thibet, Indien, Ceylon), wo er aus

dem Wasser von Seen gewonnen wird und als Tinkal in den Handel gebracht wurde. Der indische Borax bildet gewöhnlich kleine, grünlichblaue bis gelbe Krystalle, die mit einer Fettsubstanz überzogen sind, welche durch Kochen mit NaOH oder Kalkmilch früher in Venedig gereinigt wurden (Venetianischer Borax). Der Tinkalborax eignet sich zum Löthen besser, als der gewöhnliche, da er fester ist und beim Erhitzen ruhig schmilzt. Die organischen Substanzen lassen sich schwer aus dem Borax entfernen.

**Bildung und Darstellung.** Aus der aus Boronatrocalcit gewonnenen  $\text{H}_3\text{BO}_3$  durch Neutralisation mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Kryst. des Borax. Die siedende Lauge der neutralisirten Sodalslg. muss eine Konzentration von 21 bis 22° Bé. zeigen (G. Lunge, D. 181. 370; J. 1866. 855).

Nach H. N. Warren (Ch. N. 1890. 62, 181) entsteht Borax bei Einwirkung von  $\text{B}_2\text{O}_3$  auf geschmolzenes NaCl unter Entwicklung von HCl. Nach Lunge (l. c.) schmilzt man in englischen Fabriken die kryst.  $\text{H}_3\text{BO}_3$  mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , laugt die Masse mit heissem  $\text{H}_2\text{O}$  aus, beseitigt beigemengtes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  durch etwas Schwefelcalcium und verdampft.

Die grösste Menge Borax wird jetzt aus toskanischer  $\text{H}_3\text{BO}_3$  gewonnen, und zwar nach Payen und Cartier (Payen, Chim. industr. Paris 1849. 222; deutsch von Fehling, Stuttgart 1850. 259) durch Sättigen von Sodalslg. mit  $\text{H}_3\text{BO}_3$  und zweimalige Kryst. Jean (D. 190. 75; J. 1868. 932) ersetzt die Soda durch Schwefelnatrium und gewinnt nebenbei  $\text{H}_2\text{S}$ . Zu Columbus in Newada löst man den dort natürlich vorkommenden Borax, der noch etwas NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und borsaurigen Kalk enthält, mit siedendem  $\text{H}_2\text{O}$  oder Dampf, bis die Flüss. 23° Bé. zeigt, lässt absetzen und kryst., Durand (D. 227. 561).

**Eigenschaften.** Durchsichtige, farblose, doppeltbrechende, monokline Prismen:  $a:b:c = 1,0995:1:0,5629$ .  $\beta = 73^\circ 25'$ . Beim Reiben im Dunkeln stark leuchtend und von süsslich kühlendem Geschmack. Die optischen Eigenschaften wurden von Sénarmont (A. ch. [3] 41. 336; J. 1854. 157) und von G. Tschermak (A. W. 57. II. 641; J. 1868. 196) beschrieben. SG. 1,75; nach Filhol (A. ch. [3] 21. 415; J. 1847 bis 1848. 41) 1,69. 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen nach Poggiale bei

0°	10°	20°	30°	40°	50°
2,83	4,65	7,88	11,9	17,9	27,41 Thle.
60°	70°	80°	90°	100°	
40,43	57,85	76,19	116,66	201,43 Thle.	

und nach Michel und Kraft (A. ch. [3] 41. 471; J. 1854. 296) enthält 1 l bei 15° ges. Boraxlsg. bei einem SG. von 1,0199 = 38,494 g Borax auf 980,425 g  $\text{H}_2\text{O}$ . Die gesättigte Lsg. siedet nach Griffith bei 105,5° und 100 Thle. derselben sollen 52,5 Thle. wasserfreies Salz enthalten. Danach wäre die siedend gesättigte Lsg. in Krystallwasser geschmolzenes Salz. In Alk. ist Borax so gut wie unlös. Die Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  erfolgt unter Bindung von Wärme (—25860 Thomsen, Thermochem. Unters.). Spez. Wärme zwischen 19 und 50° 0,385 (Kopp). Brechungsindices für gelbes Licht (D) bei 23°:  $\alpha$  1,4463;  $\beta$  1,4682;

7 14712. Die Lsg. reagiert schwach alkalisch und schmeckt süßlich alkalisch.  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  zersetzen die Lsg. unter Bildung von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{S}$ . Organische Säuren wie Benzoesäure, Gerbsäure, Gallussäure, Stearinsäure, Fette, Colophonium, Schellack und andere Harze, Gummiharze, Oele etc. lösen sich in Borax.  $\text{SiO}_2$  ist nur wenig lösl. Boraxkrystalle verwittern an der Luft (namentlich bei einem Gehalt von  $\text{NaCO}_3$ ), doch nur oberflächlich, und schmelzen unter Aufblähen in ihrem Krystallwasser. Die calcinierte Masse schmilzt beim Glühen zu einem farblosen Glase (wasserfreier Borax) vom SG. 2,36 (Filhol, A. ch. [3] 41. 336), welches allmählich an der Luft wieder 10 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  anzieht. Schmelzender Borax löst viele Metalloxyde mit der ihnen eigenen Farbe und zersetzt die Karbonate derselben. Verschiedene schwer schmelzbare Stoffe, wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  etc. wurden durch Schmelzen mit Borax kryst. erhalten.

Anwendung. Beim Schmelzen und Löthen der Metalle als Flussmittel, indem die Löthstelle von Metallen oxydfrei gemacht wird. Zu den Löthrohrversuchen, da er mit Metalloxyden geschmolzene, charakteristisch gefärbte Gläser liefert (mit  $\text{CuO}$  grüne,  $\text{Co}$  blaue,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  grüne,  $\text{Mn}$  amethystfarbene Boraxperlen). Als Zusatz bei der Darstellung leicht schmelzbarer Glasflüsse, Glasuren, Schmelzfarben, zu emailleartigen Ueberzügen bei gusseisernen Geschirren. Zur Herstellung von künstlichem Korund Ebelmen (A. ch. [3] 16. 129; 17. 54; 33. 34; A. 80. 205; J. 1851. 12), kryst. Titansäure G. Rose (A. B. 1867. 130. 450), als Arzneimittel, zur Bereitung von Kosmetica, Zahnpulver etc.

**Octaëdrischer Borax**  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O}$  wurde von Buron zufällig erhalten. Payen erhielt ihn aus einer konz. Boraxlsg. vom SG. 1,246 zwischen  $56$  bis  $70^\circ$ . Nachdem bei  $56^\circ$  die Octaëder auskryst., muss man die Mutterlauge sofort entfernen, da sonst Prismen anschießen. Nach Gernez (C. r. 78. 68; Ch. C. 1874. 228) entsteht dieser Borax, wenn übersättigte Lsgn. des gewöhnlichen Borax (1,5 Thle. Salz auf 2 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ ) langsam erkalten oder wenn man beliebige Lsgn. bei  $10$  bis  $12^\circ$  verdunsten lässt. Die Octaëder enthalten  $30,0\%$   $\text{H}_2\text{O}$ , sind härter und fester als die Prismen; nach Azruni gehören die Krystalle ins hexagonale System (P. A. 158. 250), SG. 1,815, sie verwittern nicht, sondern nehmen an der Luft  $\text{H}_2\text{O}$  auf und verwandeln sich in prismatischen Borax. Auch beim Auflösen gehen sie in prismatischen Borax über. Beim Erhitzen schmelzen die Octaëder schneller als die Prismen und blähen sich weniger auf.

**Natriumtetraborat**  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$  wurde in einer alten Lagune gefunden (Becchi, Am. J. [2] 17. 129; 19. 120).

**Amorphes Natriumtetraborat**  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$  wird nach Schweizer (A. 76. 267; J. 1850. 257) durch Eindampfen einer wässrigen Boraxlsg. bei  $100^\circ$  und längeres Trocknen des Rückstandes bei  $100^\circ$  erhalten.

**Natriummetaborat**  $\text{NaBO}_2$  durch Erhitzen von 1,17 Thln. kryst.  $\text{H}_3\text{BO}_3$  oder 3,6 Thln. Borax mit 1 Thl. wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  erhalten. Aus der wässrigen Lsg. kryst. bei Luftabschluss  $\text{NaBO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; nach Hahn (A. P. [2] 99. 146; J. 1859. 128) monokline Säulen, zieht schnell  $\text{CO}_2$  aus der Luft an, schmilzt bei  $57^\circ$  im Krystallwasser und bläht sich bei starkem Erhitzen auf. Aus der geschmolzenen Masse kryst. nach R. Benedict (C. r. 102. 1391)  $\text{NaBO}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , nach Ber-

zelius dasselbe Salz mit  $3\text{H}_2\text{O}$ . Wird das Salz mit  $\text{NaFl}$  in Lsg. und zur Kryst. gebracht, so entsteht  $\text{NaBO}_2 \cdot 3\text{NaFl}$ .

**Saure Natriummetaborate.**  $\text{NaBO}_2 + 3\text{HBO}_2 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  entsteht nach Bolley (A. 68. 122; J. pr. 46. 410; J. 1847/48. 335) bei anhaltendem Kochen von 2 Aeq. Borax mit 1 Aeq.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , solange sich noch  $\text{NH}_3$  entwickelt. Bei langsamem Verdunsten scheiden sich milchweisse, durchsichtige, glänzende Krystallkrusten ab, welche in 5 bis 6 Thln. kalten  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. sind.

$\text{NaBO}_2 + 4\text{HBO}_2 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  wurde von Laurent (C. r. 29. 5; J. pr. 47. 412; J. 1849. 226) beim Auflösen von 1 Aeq. Borax und 3 Aeq. Borsäure in kleinen, rundlichen Krystallmassen, welche bei stärkerem Erhitzen nur schwierig ihr  $\text{H}_2\text{O}$  abgeben, erhalten.

**Natriumorthoborat**  $\text{Na}_3\text{BO}_3$  soll beim Schmelzen von  $\text{B}_2\text{O}_3$  mit  $\text{NaOH}$  entstehen (Bloxam, Soc. 14. 143).

**Natriumborfluorid**  $\text{NaBF}_4$ , durchsichtige, vierseitige Säulen, llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , weniger leicht in Alk.

**Fluorborsaures Natrium**  $\text{NaBO}_2 + 3\text{NaFl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Zusammenkrystallisiren von neutralem Natriumborat mit  $\text{NaFl}$ . Borax liefert  $\text{NaBO}_2 \cdot 3\text{NaFl} + \text{HBO}_2 \cdot 3\text{NaFl} + 10\text{H}_2\text{O}$  (P. A. 58. 503; 59. 644).

**Lithiumborat**  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Durch Glühen von 1 Mol. Borsäure mit 3 bis 5 Mol.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Ärfvedson, Schw. 22. 93; 34. 214; A. ch. 10. 82). Nach Filsinger erhält man es mit 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  aus überschüssigem  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  mit wässriger  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Ist  $\text{H}_3\text{BO}_3$  im Ueberschuss, so entsteht  $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_{10} + 6\text{H}_2\text{O}$ . Bei Anwendung von Lithiumacetat entsteht  $\text{Li}_2\text{B}_8\text{O}_{13} + 10\text{H}_2\text{O}$ .

**Lithiumborfluorid**  $\text{LiBF}_4$ , sehr zerfliessliche, säulenförmige Krystalle.

**Rubidiumborat**  $\text{Rb}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Vermischen siedend heisser Lsgn. von 2 Mol.  $\text{H}_3\text{BO}_3$  und 1 Mol.  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ . Kryst. beim Abkühlen auf  $6^\circ$  in rhombischen, glänzenden Krystallen (Reissig, A. 127. 33; J. pr. 91. 63; J. 1863. 177). Luftbeständig, in  $\text{H}_2\text{O}$  llösl.

**Ammoniumtetraborat**  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$ , dargestellt durch Lösen von  $\text{H}_3\text{BO}_3$  in warmem, konz.  $\text{NH}_3$  und Erkalten im geschlossenen Gefäss (Rammelsberg, P. A. 90. 21). Tetragonale Krystalle, welche meist trübe sind und stark nach  $\text{NH}_3$  riechen. Wird die Lsg. des Salzes in der Wärme verdampft oder  $\text{H}_3\text{BO}_3$  in  $\text{NH}_3$  gelöst und die Lsg. gekocht, so kryst. Ammoniumoctoborat  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_8\text{O}_{13} + 6\text{H}_2\text{O}$ . Sehr beständiges Salz. Kryst. rhombisch.

**Ammoniummetaborate.**  $\text{NH}_4\text{BO}_2 + \text{HBO}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  wird durch Auflösen von  $\text{H}_3\text{BO}_3$  in überschüssigem, warmem  $\text{NH}_3$  und langsames Abkühlen in quadratischen (Miller, P. A. 23. 558; Rammelsberg, P. A. 90. 21; J. 1853. 321), leicht verwitternden Krystallen erhalten. Lösl. in 12 Thln. kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  (Laurent, C. r. 1850. 33; A. ch. [2] 67. 215; A. 76. 257).

$3\text{NH}_4\text{BO}_2 + \text{HBO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  erhielt Ärfvedson (Gmelin-Kraut, 6. Aufl.) durch Auflösen des vorigen Salzes in warmem, konz.  $\text{NH}_3$ .

$\text{NH}_4\text{BO}_2 + 3\text{HBO}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  findet sich als Larderellit an den Kratern der Borsäurelagunen in gelblich-weissen Tafeln. Aus seiner Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$ , kryst.  $\text{NH}_4\text{BO}_2 + 5\text{HBO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{NH}_4\text{BO}_2 + 3\text{HBO}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Von Gmelin (Schw. 15. 258) durch Sättigen von warmem  $\text{NH}_3$  mit  $\text{H}_3\text{BO}_3$  und langsames Abkühlen erhalten.

Nach Rammelsberg (P. A. 90. 20; J. 1853. 321) kryst. dasselbe Salz stets beim Abdampfen der vorigen Salze in der Wärme. Derselbe nimmt die Formel  $\text{NH}_4\text{BO}_2 + 4\text{HBO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  an.

**Ammoniumborfluorid**  $\text{NH}_4\text{BFl}_4$ . Sechsseitige Prismen, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk., röthet Lackmuspapier, sublimirt beim Erhitzen.

**Calciumborate.**  $\text{CaB}_4\text{O}_7$  entsteht in Nadeln durch Zusammenschmelzen von Kalk mit überschüssiger  $\text{H}_3\text{BO}_3$  und Chlornatriumkalium,  $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$  bei geringem Gehalt an  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (Ditte, C. r. 77. 785; B. Blount, Ch. N. 54. 208). Findet sich mit  $6\text{H}_2\text{O}$  als Borocalcit (Tiza, Hayesin).

$\text{Ca}(\text{BO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Durch Fällung von neutralem Natriumborat mit Calciumsalz und Trocknen bei  $100^\circ$  erhalten (H. Rose, A. 84. 213); entlässt bei  $200^\circ$  die Hälfte des  $\text{H}_2\text{O}$ , bei  $300^\circ$  drei Viertel und ist bei höherer T. wasserfrei.  $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$  kryst. beim Zusammenschmelzen des Niederschlags mit 1 Thl.  $\text{CaCl}_2$  und 3 Thln. Chlornatriumkalium. Vierseitige Nadeln. In  $\text{H}_2\text{O}$  und Essigsäure unlösl., lösl. in  $\text{NH}_4$ -Salzen oder verd. Mineralsäuren.

$\text{Ca}(\text{BO}_2)_2 + 2\text{HBO}_2$  erhielt Tünnermann durch Füllen von Boraxlösung mit  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , es findet sich mit  $5\text{H}_2\text{O}$  kryst. als Hydroborocalcit, mit  $3\text{H}_2\text{O}$  fand es Bechi (J. pr. 61. 437; 64. 433) in einem Lagunenkrater.

$3\text{CaO}$ ,  $5\text{B}_2\text{O}_3$  wird durch Borax in der Kälte mit verschiedenem Wassergehalt gefällt.

$\text{CaO}$ ,  $4\text{B}_2\text{O}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$  erhielt Ditte (C. r. 96. 1663; A. ch. [5] 30. 248) durch Versetzen einer bei  $40^\circ$  ges. Lsg. von  $\text{H}_3\text{BO}_3$  mit Kalkmilch und Verdampfen bei gewöhnlicher T.

$\text{CaO}$ ,  $2\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich beim Erhitzen des Filtrats ab, verwandelt sich sehr langsam in Krystalle und geht durch langes Auswaschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  in neutrales Salz über. Dasselbe erhält man, wenn das Diborat mit überschüssigem Kalkwasser bei etwa  $10^\circ$  zusammengebracht wird. Nach einigen Stunden haben sich glänzende Krystalle des Salzes  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO} + 7\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  gebildet.

$2\text{CaO}$ ,  $3\text{B}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  erhielt Kraut aus einer heissen Lsg. von Boronatrocalcit beim Erkalten und Eindampfen in Schuppen. Mit  $3\text{H}_2\text{O}$  findet sich das Salz als Pandemit.

$2\text{CaO}$ ,  $3\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 18\text{H}_2\text{O}$  findet sich als Boronatrocalcit.

**Calciumchloroborat**  $3\text{CaO}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  erhält man nach Le Chatelier (C. r. 99. 276) durch Eintragen einer Mischung von Kalk und Borsäure in geschmolzenes  $\text{CaCl}_2$ . Triklone Krystalle.

**Calciumborfluorid**  $\text{Ca}(\text{BFl}_4)_2$  erhält man beim Eindampfen als gelatinöse Masse, nach dem Eintrocknen als weisses Pulver. Röthet Lackmuspapier, gibt mit  $\text{H}_2\text{O}$  basisches Salz.

**Strontiumborate.**  $2\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}$ ;  $2\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{SrO}$  und  $3\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{SrO}$  erhielt Ditte (l. c.) auf trockenem Wege.

$\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$  erhielt Ditte (C. r. 77. 788; J. 1852. 525) auf trockenem Wege. Kurze, dicke Krystalle.

$3\text{Sr}(\text{BO}_2)_2 + 4\text{HBO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  (bei  $100^\circ$  getrocknet) entsteht nach Rose (P. A. 9. 176; 86. 561; 87. 1 und 470; 88. 299 und 482; 89. 473; 91. 452; J. 1852. 525) bei der Fällung von Strontiumsalzen mit Borax in der Kälte.

$\text{Sr}(\text{BO}_2)_2 + 2\text{HBO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (bei  $100^\circ$ ) getrocknet soll beim Vermischen siedender Lsgn. niederfallen.

**Sr(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 6HBO<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O** erhielt Laurent durch Kochen dieses Niederschlages mit überschüssiger H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.

**Baryumborate.** Ba(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> entsteht durch Zusammenbringen von neutralem Natriumsalz mit der äquivalenten Menge BaCl<sub>2</sub> (Benedikt, B. 7. 703). Nadeln.

**Ba(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 10H<sub>2</sub>O** entsteht durch Fällern von BaCl<sub>2</sub> mit neutralem Alkaliborat (Berzelius, Schw. 23. 160; P. A. 2. 113; 9. 433; 33. 98 und 34. 561); Rose (l. c.) gibt für den aus kalter Lsg. gefällten Niederschlag (bei 100° getr.) die Formel Ba(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> an.

**Ba(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 10H<sub>2</sub>O** oder **Ba(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + HBO<sub>2</sub> + 7H<sub>2</sub>O** oder **Ba(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 4HBO<sub>2</sub> + 12H<sub>2</sub>O** erhielt Laurent (l. c.) beim Vermischen lösl. Baryumsalze mit fünffachsaurem Natriumborat.

**3BaO, 5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 6H<sub>2</sub>O** wird nach H. Rose durch Borax in kalter oder heisser wässriger BaCl<sub>2</sub>-Lsg. gefällt.

**Ba<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>** in sechsseitigen Prismen erhielt Ditte, auf trockenem Wege BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> in feinen, kurzen Nadeln.

**Baryumborfluorid** Ba(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Lange Nadeln oder rechtwinklige Prismen, zerfliesslich.

**Berylliumborat** 5BIO.B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Man neutralisirt eine Lsg. von Berylliumchlorid und freier H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. In H<sub>2</sub>O unlösl., in Säuren lösl. Hält beim Trocknen energisch H<sub>2</sub>O zurück, bei anhaltendem Glühen resultirt Beryllerde (Krüss und Mohraht, A. 260. 180).

**Magnesiumborate.** Boraxlsgn. werden durch MgSO<sub>4</sub> nicht gefällt, erst beim Kochen entsteht ein Niederschlag (basisches Salz), welches beim Erkalten wieder verschwindet.

**Mg(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O** findet sich als Pinnoit.

**Mg(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O** entsteht beim Mischen siedender Lsgn. von Borax und Magnesiumnitrat (Laurent l. c.).

**Mg(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 8H<sub>2</sub>O** erhielt Wöhler (P. A. 28. 525) durch sehr langsames Verdunsten gleicher Lsg. in feinen, wasserhellen, in H<sub>2</sub>O unlösl. Nadeln.

**Mg(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 10HBO<sub>2</sub> + 13H<sub>2</sub>O, Mg(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 4HBO<sub>2</sub> + 6H<sub>2</sub>O, Mg(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 6HBO<sub>2</sub> + 8H<sub>2</sub>O** stellten Rammelsberg (P. A. 49. 445) und Laurent auf nassem Wege dar. Ebelmen (A. ch. [3] 16. 129, 17. 54; J. 1851. 12) erhielt 3MgO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unter Anwendung der stärksten Hitze eines Porzellanofens, in perlmutterglänzenden Krystallen vom SG. 2,987, ebenso 6MgO, 3Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in grünen und 6MgO, 3Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in schwarzen, prismatischen Krystallen.

**Mg(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 3MgO, 2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 3MgO, 4B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** erhielt Ditte (l. c.) durch Zusammenschmelzen von H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> mit Magnesia und Umschmelzen mit Chlornatriumkalium.

**Mg<sub>2</sub>B<sub>16</sub>O<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>**, den Boracit, haben Heintz und Richter (P. A. 110. 613; Ch. C. 1860. 861) durch Schmelzen von 1 Magnesiumborat und 2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und einem Ueberschuss eines Gemisches aus 3NaCl und 1MgCl<sub>2</sub>, künstlich dargestellt.

**Magnesiumnatriumborat** 2MgO, Na<sub>2</sub>O, 5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 30H<sub>2</sub>O, scheidet sich beim Stehen eines kalten Gemisches von Bittersalz und Borax nach Magnesiumborat in monoklinen Krystallen (Wöhler, P. A. 28. 526; Rammelsberg ibid. 49. 451) aus.

**Magnesiumcalciumborat** 3CaO, 3MgO, 4B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird nach Ditte (C. r. 77. 895) durch Zusammenschmelzen von Magnesiumborat mit überschüssigem CaCl<sub>2</sub> und Chlornatriumkalium erhalten.

**CaMgB<sub>6</sub>O<sub>11</sub> + 6H<sub>2</sub>O** findet sich als Hydroboracit.

**Magnesiumborfluorid** Mg(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, in H<sub>2</sub>O lösl. Prismen.

**Magnesiumstrontiumborat** 3SrO, 3MgO, 4B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von Ditte analog dem Calciumdoppelsalz dargestellt.

**Zinkborat** fällt als weisser Niederschlag aus Zinksalzen durch **Borax**. Aus heissen Lsgn. fallen basische Verbindungen (Rose l. c.). Ebenso beim Auswaschen des Niederschlags.

**Zinkborfluorid** Zn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Zn löst sich in HBF<sub>4</sub> unter Entwicklung von H; feste, zerfliessliche Masse.

**Cadmiumborat** 3CdO, 2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O wird aus Cadmiumsulfat durch **Borax** gefällt; schwerl. weisses Pulver (H. Rose, P. A. 88. 299).

**Bleiborat** Pb(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Man fällt ein neutrales Bleisalz mit **Boraxlsg.** und digerirt 12 bis 14 Stunden mit starkem NH<sub>3</sub> (Hera-path, A. 72. 254; J. 1849. 227). Rose (l. c.) erhielt es durch Auswaschen des beim Vermischen kalter konz. Lsgn. von Bleinitrat und **Borax** erhaltenen Niederschlags. Weisses Pulver, in H<sub>2</sub>O und Alk. unlösl., verliert bei 160° das H<sub>2</sub>O und schmilzt bei Rothglut zu einem farblosen Glase vom SG. 5,598.

Durch Fällung von neutralem Natriumborat und Bleinitrat erhält man basische Bleisalze, welche beim Auswaschen noch Borsäure verlieren.

**4PbO, 3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5H<sub>2</sub>O** oder **3Pb(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + Pb(OH)<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O** erhält man aus kalten Lsgn. gleicher Aequivalente der beiden Salze; nach dem Auswaschen resultirt daraus Pb(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Pb(OH)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O.

**2PbO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O** fällt aus heisser Lsg. und gibt beim Auswaschen 8PbO, 3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O.

**9PbO, 10B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 9H<sub>2</sub>O** fällt aus kalten, konz. Lsgn. von Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> durch **Borax** und gibt beim Auswaschen neutrales Bleiborat.

**9PbO, 5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 9H<sub>2</sub>O** fällt aus sehr verd., kalten Lsgn.

**6PbO, 5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 6H<sub>2</sub>O** fällt aus heissen, konz. Lsgn. und gibt beim Auswaschen 4PbO, 3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 4H<sub>2</sub>O.

**2PbO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2H<sub>2</sub>O** (H. Rose, P. A. 87. 470 und 587) fällt aus heissen verd. Lsgn.

**Bleiborfluorid** Pb(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. In H<sub>2</sub>O und Alk. nur theilweise und unter Abscheidung eines basischen Salzes lösl. Krystalle ähnlich dem Baryumsalz.

**Kupferborate** werden aus CuSO<sub>4</sub> durch **Borax** als grüne Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung gefällt. In der Kälte gefällt: 9Cu, 5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 9H<sub>2</sub>O; in der Hitze: 11CuO, 5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 11H<sub>2</sub>O. Enthalten meist etwas Cu- oder Alkali-Salz beigemennt (H. Rose l. c.).

**Kupferborfluorid** Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Hellblaue, zerfliessliche Nadeln.

**Silberborat** AgBO<sub>2</sub> + ½H<sub>2</sub>O aus kalten, konz. Lsgn. von neutralem Alkaliborat durch AgNO<sub>3</sub> (H. Rose, P. A. 19. 153) gefällt. Weisser bis gelblicher Niederschlag (etwas freies Ag<sub>2</sub>O enthaltend), dem sich durch Auswaschen fast alle H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> entziehen lässt. Durch Vermischen der siedenden Lsgn. entsteht braunes Ag<sub>2</sub>O.

**2AgBO<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O** wird aus konz. Lsgn. von 2 Mol. AgNO<sub>3</sub> und 1 Mol. **Borax** weiss gefällt.

## Aluminium.

Al; AG. 27,04, MG. 54,08, W. 4, das Doppelatom ist sechswerthig.

Geschichtliches. Die am längsten bekannte Verbindung des Al ist der Alaun, welchen die Alchemisten als eine Verbindung von Schwefelsäure mit einer Erde betrachteten. Die eigenthümliche Natur der Thonerde wurde 1754 von Marggraf erkannt (Mém. Berl. 1754). Die ersten Versuche zur Abscheidung des Al aus der Thonerde und anderen Aluminiumverbindungen machte 1807 Davy. Er konnte jedoch die Thonerde weder durch den elektrischen Strom noch durch K zerlegen. Owsted (Overs. over. d. K. Danske Vidensk. Selbsk. Forhandl. 31. Mai 1824 bis 31. Mai 1825) will 1824 durch Zersetzen von wasserfreiem Aluminiumchlorid mit Kaliumamalgam, ein Aluminiumamalgam und aus diesem Al erhalten haben. Wöhler (P. A. 11. 146) konnte auf diese Weise das Metall nicht erhalten, erhielt aber 1827 durch Einwirken von K auf das Chlorid das Metall als graues Pulver und später (1845) als zinnweisse, hämmerbare Metallkugeln (A. 53. 422). 1854 veröffentlichte St. Claire-Deville (C. r. 38. 279 und 557; 39. 321; 40. 1296; J. pr. 61. 386; 62. 83; 63. 113; 64. 219; D. 140. 76; Z. 1856. 1) verschiedene Abhandlungen über die Darstellung von Al. Er benutzte Na statt K zur Reduktion. Gleichzeitig gelang es Bunsen (P. A. 92. 648), Al durch Elektrolyse aus  $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{NaCl}$  zu erhalten. Das pulverförmig abgeschiedene Al schmolz er zusammen, indem er in das Bad des Doppelsalzes soviel NaCl eintrug, dass der Schmelzpunkt der Salzmasse nahezu der des Silbers war. Die Elektroden waren Kohlenspitzen. Kurz darauf stellte Davy (C. r. 39. 901) unter Benutzung von Platinelektroden das Metall elektrolytisch dar. Duvivier (C. r. 38. 1066) schmolz Disthen zwischen Kohlenspitzen, die mit einer Batterie von 80 Bunsenelementen verbunden waren.

Vorkommen. Al findet sich nur in Verbindungen, namentlich mit O als Thonerde; Silikate des Al bilden einen grossen Bestandtheil unserer Gesteinsmassen. Reines  $\text{Al}_2\text{O}_3$  findet sich als Korund, Saphir, Rubin, Thonerdehydrat als Diaspor in Sibirien und im Bauxit, Verbindungen mit Fluor als Kryolith  $\text{Al}_2\text{F}_6 \cdot 6\text{NaF}$  (monoklin); Topas (rhombisch)  $5\text{Al}_2\text{SiO}_5 \cdot \text{Al}_2\text{SiF}_{10}$ ; Wavellit (rhombisch) ist  $\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{19} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ; Aluminat  $\text{Al}_2\text{SO}_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ; Alunit  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Al}_2\text{H}_6\text{O}_6$ . Zu den



Silikaten gehören die Feldspathe: Orthoklas  $K_2Al_2Si_6O_{16}$ , Albit  $Na_2Al_2Si_6O_{16}$ , Anorthit  $Ca_2Al_2Si_4O_{16}$  etc., die Glimmer von schwankender Zusammensetzung, die Chlorite, Granat etc., der Porzellanthon (Kaolin)  $H_4Al_2Si_2O_9$  und die gewöhnlichen Thone; ein schwefelhaltiges Produkt ist der Lapis Lazuli. Aluminiumverbindungen finden sich auch in vulkanischen Quellen, Solfataren etc., in der Asche der Pilze, Flechten und Moose.

**Technische Darstellung.** Nach Wöhler (P. A. 11. 146) wird fein gepulverter Bauxit mit calcinirter Soda im Flammenofen stark erh. (480 kg Bauxit auf 300 kg 98gradiger Soda. Muspratt 4. Aufl. 1888.) Das gebildete Natriumaluminat wird durch Auslaugen mit warmem  $H_2O$  vom Eisenoxyd getrennt, mit  $CO_2$  zersetzt, das abgeschiedene Thonerdehydrat von der anhaftenden Sodalsg. befreit und mit NaCl und Holzkohle gemischt. Aus dem mit  $H_2O$  angerührten Brei formt man Stücke, trocknet sie bei  $150^\circ$ , erh. dann in feuerfesten Thonretorten bis zur Rothglut und leitet dann Cl ein. Man erhält Aluminiumnatriumchlorid, welches sich verflüchtigt und in irdenen Töpfen condensirt wird. Man mischt nun 100 kg Doppelchlorid, 45 kg Kryolith und 35 kg Na, und zwar in der Weise, dass man das Na in drei gleichen Theilen in flache Blechgefäße vertheilt und das Gemisch des Doppelchlorids und Kryoliths in vier gleiche Theile theilt. Drei derselben werden mit je einem Theil Na vermischt, ein Theil bleibt für sich. In den zur schwachen Rothglut erh. Reduktionsofen bringt man rasch die drei Na enthaltenden Gefäße und dann das Gemisch von Doppelchlorid und Kryolith hinein. Nach Beendigung der anfangs heftigen Reaktion erh. man unter öfterem Umrühren. Nach drei Stunden sammelt sich das Al unter der flüssigen Schlacke an (D. 171. 51 und 232; W. J. 1863. 10).

Henry H. Gadsden in London (D.R.P. 27551 und 27552. 1883) reduziert Al aus Fluoraluminium mittelst Na-Dampf. Man formt Stücke aus einer Mischung von gleichen Theilen Bauxit und Korund mit 10% Fluornatrium und Flussspath, nachdem man das Pulver zuvor mit 10% Holzkohle und NaCl als Flussmittel versetzt hat. Die Na-Dämpfe werden aus  $Na_2CO_3$  und Kohle erzeugt. Besser behandelt man das Fluorid in einer Retorte mit Cl, leitet das abdestillirende Aluminiumchlorid zur Reinigung über Eisendrehspähne und zersetzt in obiger Weise (Gerhard, Engl. Pat. 2980/1856). Man behandelt Aluminiumfluorid für sich oder mit anderen Fluoriden in einem geschlossenen, stark erh. Ofen mit H. Das Fluorid befindet sich in Schalen, welche von Eisenspähnen umgeben sind, um HFl aufzunehmen. W. Johnson verwendete die Dämpfe von Cd, Zn, Hg (Engl. Pat. 751/1854).

Nic. Basset (Génie industr. 1864. 1. 152; W. J. 1864. 19) benutzt Zn zur Abscheidung von Al aus Chloraluminiumnatrium. Er schmilzt 3 Thle. Chloraluminium-Chlornatrium in einem Tiegel oder Ofen, setzt 2 Thle. gekörntes Zn hinzu und erh. eine Stunde lang auf stärkste Rothglut. Die gewonnene Legirung enthält nahezu gleiche Theile Al und Zn, sie wird mit dem Doppelchlorid unter Zusatz von Flussspath bei Weissglut umgeschmolzen, wo das Zn verflüchtigt wird. Dullo (W. J. 1865. 16) und Wedding (Verhandl. d. V. zur Beförd. d. Gewerbf. in Preussen 1865. 51) haben das Verfahren geprüft und empfohlen.

Benzon (Engl. Pat. 2753/1858) erhält durch starkes Glühen von Thonerde mit Kohle bei Gegenwart von Cu, Fe (auf Al elektropositiv) Aluminiumlegierungen.

Fleury (Ch. N. 1869. 162; Z. 1869. 6) will reine Thonerde mit Kohlenstoff reduziert haben. Er formt aus einem Brei von Thonerde, Theer, Harz, Petroleum etc. Kugeln und erh. diese in einem Strome von Kohlenwasserstoffgas (1,5 bis 2 Atm. Druck) bis zur Rothglut. Die Masse wird mit Zn geschmolzen und letzteres dann abdest.

W. P. Thomson (Engl. Pat. 2101/1879) stellt Al aus dem Chlorid mittelst Fe oder in Verbindung mit H oder Kohle dar. Der Prozess wird in einem dem Bessemer-Konverter ähnlichen Apparate mit zwei Abtheilungen vorgenommen. In der einen wird das Fe geschmolzen und dann in die andere durch Neigen des Apparates gebracht. In diese Abtheilung führen zwei Röhren, durch welche einestheils H oder Kohlenwasserstoff, anderentheils Aluminiumchlorid-Fluorid oder das Doppelchlorid in geschmolzenem oder dampfförmigem Zustande eingeführt wird. Es wird HCl bezw. HFl gebildet, welche mit Fe in Verbindung treten. Es entweicht dann aus dem Konverter H und  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ , während Al und Kohle zurückbleiben. Dieses Gemenge wird in die andere Abtheilung gebracht, die Kohle durch einen Luftstrom verbrannt und dann der ganze Reduktionsprozess wiederholt. Ist das Fe fast aufgebraucht, so wird H allein zur Reduktion benutzt. Dieses Al ist eisenhaltig. Ob in der That aus dem Aluminiumchlorid Al neben HCl entsteht, ist fraglich; denn der Körper müsste durch metallisches Al viel leichter zersetzt werden als durch Fe. Bei der Bildung von Aluminiumchlorid wird bedeutend mehr Wärme frei (321,9 cal.) als bei der Bildung des  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  (192,6 cal.).

Nach J. Morris in Uddingston (D.R.P. 22150 und Engl. Pat. 1058/1882 soll sich Al durch Erhitzen von Thonerde und Kohle in einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre herstellen lassen.

Seymour und Brown (Engl. Pat. 1639/1884) erh. ein Gemisch von natürlichen Aluminiumverbindungen mit Zinkerzen, Kohle und einem Flussmittel.

Nach Niewerth in Hannover (D.R.P. 27142) wird Thonerde und schwefelsaure Thonerde mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Kohle, S und Flussmitteln erh.

Frishmuth (Ver.St.P. 282622; D. 254. 388) erzeugt Al durch Glühen von Korund mit kohlenstoffhaltigen Stoffen, während Na-Dampf darüber geleitet wird. Ebenso will Henne (D.R.P. 32644) künstliches Aluminiumoxyd oder Schmirgel mittelst Na-Dampf reduzieren.

Nach Foote (Engl. Pat. 4930/1883) wird in zwei verschiedenen Gefäßen Na-Dampf und eine flüchtige Aluminiumverbindung aus einem Thonerdemineral entwickelt und in einem dritten Gefäße gemischt, wobei Al resultirt.

E. A. Wilde (Engl. Pat. 3260/1878) schmilzt Alaun mit Pb und einem Flussmittel zusammen (D. 231. 480).

Nach Petitjean (London. Journ. of Arts 1858. 282; W. J. 1858. 1) wird Schwefelaluminium im glühenden Zustande durch Kohlenwasserstoff zersetzt. Er erhält das Schwefelaluminium durch Leiten von  $\text{CS}_2$ -Dampf über glühende Thonerde.

Aumenge (Engl. Pat. 461/1858) erh. in einer reduzierenden Atmosphäre ein Gemisch von Schwefelaluminium mit soviel wasserfreiem

Aluminiumsulfat, dass der darin enthaltene O ausreicht, um den S in  $\text{SO}_2$  zu verwandeln.

Corbelli in Florenz (Rep. of pat. invent. 1858. 300; W. J. 1858. 2) will Al durch Erhitzen von fein geschlämmtem und nachher getrocknetem Thon mit Blutlaugensalz und NaCl erhalten haben. Deville bekam auf diese Weise kein Al.

Knowles (Rep. of pat. invent. 1858. 249; W. J. 1858. 1) zersetzt Chloraluminium bei hoher T. durch Cyankalium.

Lauterborn (D.R.P. 14495/1880) zerlegt Kryolith durch Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  in Fluornatrium und Fluoraluminium, wandelt letzteres durch Schwefelcalcium in Schwefelaluminium um und erh. dieses mit Fe. — Derselbe gibt später eine Methode an, nach welcher schwefelsaure Thonerde durch Sb und Kohle zersetzt wird.

Nach Niewerth in Hannover (D.R.P. 26182/1882) werden äquivalente Mengen Ferrosilicium und Fluoraluminium bis zum Schmelzen erh. Es wird dann flüchtiges Fluorsilicium und Eisen-Aluminium-Legirung gebildet, welche man durch Schmelzen mit Cu in die Kupferlegirung überführt.

J. B. Thompson und W. White (D.R.P. 42578) schichten auf den Boden eines Tiegels 3 Thle. Na und 4 Thle. gepulverten Kryolith übereinander und erh. bis auf  $100^\circ$ . Die Schmelze wird nach dem Abkühlen noch mit 4 Thln. Aluminiumchlorid versetzt und dann in einem Ofen reduziert (Z. f. angew. Chem. 1888. 169).

L. Grabau (Engl. Pat. 14356) stellt zunächst aus Thonerdesulfat und Kryolith Fluoraluminium dar und erh. dasselbe mit Na. Um die Reduktionsgefäße vor dem flüssigen Aluminiumnatriumfluorid zu schützen, wählt er das Verhältniss zwischen  $\text{Al}_2\text{F}_6$  und Na so, dass das leichtflüssigste Salz ( $\text{Al}_2\text{F}_6 \cdot 6\text{NaF}$ ) entsteht, dass also 6Na auf 1  $\text{Al}_2\text{F}_6$  kommen. Das Fluoraluminium wird vorher auf  $600^\circ$  erw. und auf das geschmolzene Na geschüttet. Die Reaktion tritt sofort ein. Grabau schlägt vor, die Wandungen der Reduktionsgefäße abzukühlen, damit das Fluoraluminiumnatrium erstarrt und so die Wandung ausfüttert (Z. f. angew. Chem. 1888. 708; 1889. 149). Später sagt er, dass man nur kalte bzw. unerhitzte Gefäße anzuwenden braucht.

Gebr. Brin stellen zunächst Aluminiumstahl dar, indem sie Thonerde mit einem Flussmittel, Roheisen und Coaks in einem Schachtofen bei Gegenwart von Sauerstoff erhitzen (Eng. and Min. J. 46. 346).

R. E. Green (Engl. Pat. 5914/1889) leitet Generatorkohlenwasserstoffe durch ein Rohr, vor dessen Mündung zunächst Holzkohle, Coaks etc., dann eine Mischung von Aluminiumfluorid oder dessen Alkalidoppelfluoriden mit  $\text{SiO}_2$  und gepulverter Holzkohle sich befinden. Das Ganze bedeckt er mit Kalk und erh. eine Stunde auf Rothglut.

Castner (Eng. and Min. J. 46. 129; Z. f. angew. Chem. 1888. 588) in Oldbury stellt Na aus Eisencarbid ( $\text{FeC}_2$ ) und NaOH dar. Der Reduktionsofen wird auf  $1000^\circ$  erh. und durch einen Trichter 12,5 kg Na, 40 kg Aluminiumdoppelchlorid und 15 kg Kryolith als Flussmittel eingegeben. Die Herstellungskosten von 1 kg Al sollen nur 25 bis 30 Mark betragen. Das Doppelchlorid stellt er nach einer besonderen Methode eisenfrei dar (D.R.P. 52770; Z. f. angew. Chem. 1889. 458).

Nach C. Netto (D.R.P. 45198) werden 100 Thle. Kryolith und 30 bis 100 Thle. verknistertes Kochsalz in geschlossenen, feuerfesten

Thontiegeln bis zur Rothglut erh. Sobald die Masse fließt, setzt man 35 Thle. Na hinzu und taucht es mit Hilfe einer besonderen Vorrichtung unter (Z. f. angew. Chem. 1888. 705). Nach einem späteren Patent stellen C. Netto und C. Winkler Kryolith künstlich durch Schmelzen von NaFl mit Aluminiumsulfat dar.

**Elektrolytische Darstellung.** Bunsen erh. das geschmolzene Doppelchlorid von Aluminiumchlorid-Chlornatrium in einem Tiegel, welcher durch eine fast bis zum Boden reichende Scheidewand in zwei Kammern getheilt ist. In dieselben tauchen die Pole einer Batterie von zehn Kohlen-Zink-Elementen. Die +Elektrode ist glatt, während die -Elektrode spatelförmig und mit tiefen Einschnitten versehen ist, in welchen sich das geschmolzene Al ansammelt. Das anfangs pulverförmig abgeschiedene Al wird unter NaCl zusammen-geschmolzen.

St. Claire-Deville (C. r. 39. 901) stellt durch Erhitzen aus 2 Thln. Chloraluminium und 1 Thl. wasserfreiem NaCl ein Aluminiumbad her, welches in einem glasierten Porzellantiegel auf 200° gehalten wird. Auf der -Platinelektrode scheidet sich Al als grauer Ueberzug ab. Der +Pol (Kohle) ist von dem -Pol durch eine geschmolzene Schicht Doppelsalz getrennt. Die Zersetzung geht schon bei Anwendung zweier Elemente vor sich. An der Kohle entweicht Cl unter gleichzeitiger Abscheidung von Chloraluminium, welches durch öfteres Hinzufügen von NaCl wieder in das Doppelchlorid verwandelt wird. Das ausgeschiedene Al wird öfter von der Elektrode entfernt und in einem Porzellantiegel geschmolzen.

Thomas und Tilloy (Engl. Pat. 2756/1855) zersetzen eine Lsg. von Alaun und Cyankalium. Wird zur Herstellung von Al-Legierungen empfohlen, indem das betreffende Metall gleich als Elektrode dient.

Nach Corbelli werden äquivalente Mengen von wässerigen Thonerdesulfat- und Chlorcalciumlsgn. zusammengemischt, filtrirt und in nicht leitenden Gefäßen, in welchen der Boden mit Hg bedeckt ist, elektrolysirt (Engl. Pat. 507/1858).

Monckton (Engl. Pat. 264/1862) will im Reduktionsofen mit Hilfe des elektrischen Stromes Thonerde durch Kohlenstoff zu Al reduzieren; Gauduin eine Schmelze von Kryolith und NaCl durch den galvanischen Strom zersetzen.

Berthaut (Engl. Pat. 4087/1879) benutzt dynamoelektrische Maschinen zum Zersetzen des geschmolzenen Doppelchlorids. Als +Elektrode dient ein Gemisch von Kohle und Thonerde.

R. Grätzel in Hannover (D.R.P. 26962/1883) benutzt metallene, meistens gusseiserne Schmelzgefäße, die zugleich als -Elektrode dienen. In diesen Gefäßen befindet sich, umgeben von einem isolirenden Mantel, der +Pol (Kohle und Thonerde). Ausserdem münden in das Schmelzgefäß zwei Röhren zum Zu- und Ableiten eines reduzierenden Gases. Der Mantel der +Elektrode trägt unten Oeffnungen, damit das geschmolzene Doppelchlorid zur Kohlenelektrode gelangen kann. Um das Schmelzbad wieder zu regeneriren und die elektrische Spannung zu vermindern, sind neben der Kohlenelektrode in einem Einsatze Platten oder Stäbe aus äquivalenten Mengen von Kohle und Thonerde (oder Magnesia) eingesetzt.

Nach Fischer sind diese Platten unpraktisch, da der elektrische Widerstand zu gross ist; es sei denn, dass sie als Elektroden dienen.

J. Braun (D.R.P. 28760) will Al durch Elektrolyse einer Alaunlösung vom SG. 1,03 bis 1,07 unter Anwendung einer unlösl. Anode darstellen. Die frei werdende  $H_2SO_4$  soll durch Alkali neutralisirt und um die Ausfällung der Thonerde zu verhindern, Weinsäure zugesetzt werden. Für ein Bad von 1 bis 20 l sollen zwei etwa 20 cm hohe Bunsenelemente angewendet werden. F. Fischer (Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1884. 557) bestätigt diese Angabe nicht.

Nach Lossier (D.R.P. 31089) wird aus natürlichen Thonerdesilikaten, wie Fluoraluminium, oder aus einem Gemisch von Fluoraluminium und Chloriden der Alkalien, im geschmolzenen Zustande, das Al abgeschieden.

Kleiner-Fiertz in Zürich (D.R.P. 42022) zerlegt Doppelfluorverbindungen wie Kryolith durch den elektrischen Lichtbogen. Die Gefässe, in denen die Reduktion vorgenommen wird, sind mit Bauxit oder Thon ausgefüttert, und die Kohlenelektroden werden so eingeführt, dass der Lichtbogen im Innern des Gefässes entsteht (Z. f. angew. Chem. 1888. 142).

Nach Diehl (Engl. Pat. 813/1889; Z. f. angew. Chem. 1890. 365; Z. 1890. 350) werden Alkalifluoride oder deren Doppelsalze mit Alaun, einem Alkalisulfat und NaCl in bestimmten Verhältnissen zusammengeschmolzen. Das beim Behandeln mit Wasser zurückbleibende Fluorid ( $Al_2F_6 \cdot NaF$ ) wird mit NaCl zusammengeschmolzen und elektrolysiert.

Winkler (D.R.P. 45824) will geschmolzenes Thonerdephosphat oder Borat zwischen Kohlenelektroden unter Ersatz der Thonerde zerlegen.

Nach Nahnsen und Pflieger (D.R.P. 46753) soll Al und Mg aus bis auf  $4^0$  abgekühlten wässerigen Thonerdelsgn. elektrolytisch abgeschieden werden. Um die Lsgn. konz. zu erhalten, soll man die +Elektrode mit dem Oxydhydrat des betreffenden Metalls bestreichen.

Feldmann (Engl. Pat. 12275/1887) elektrolysiert Doppelfluoride von Al und einem alkalischen Erdmetall oder zersetzt dieselben durch Strontiumchlorid.

Das Verfahren von Héroult wurde zuerst in Neuhausen in der Schweiz (Schweiz. Bauztg. 1888. 28) und später in Troyes bei Grénoble ausgeführt. Der Schmelzofen besteht aus einem isolirten eisernen Kasten, der stark mit Kohlenplatten ausgefüttert ist und Kupferstifte besitzt, die mit dem — Pol verbunden sind. Den + Pol bildet ein Bündel Kohlenstäbe, die an einem Rahmen aufgehängt sind. Zur Einleitung des Prozesses bringt man Kupferbrocken in den Tiegel, welche durch Einhängen des Kohlenbündels geschmolzen werden, und fügt dann die Thonerde hinzu. Der O der Thonerde geht nun an die Kohlenstäbe und bildet CO, während Al in das Cu einschmilzt. Nach Massgabe der fortschreitenden Metallgewinnung wird der Tiegel entweder mit Cu oder Thonerde beschickt. Der Stromwiderstand wird durch Höher- oder Tieferstellen des Kohlenbündels geregelt. Ausser Legirungen stellt man auch reines Al dar.

In Troyes bei Grénoble (Industries 1890. 409 und 499; Z. f. angew. Chem. 1890. 400; W. J. 1890. 347) benutzt man einen mit Holzkohle gefütterten Tiegel, dessen Boden eine Metallplatte als — Elektrode trägt.

Die +Elektrode ist wieder ein Kohlenblock. Man bringt zunächst etwas Kryolith in den Tiegel und nach dem Schmelzen desselben nach und nach die Thonerde. Das sich auf dem Boden ansammelnde Metall wird alle 24 Stunden abgelassen. Dasselbe enthält 97,5 bis 99% Al.

Das käufliche Al ist nicht rein, sondern enthält stets etwas Si und Fe, sowie geringe Mengen Pb und Cu.

	1	2	3	4	5
Al . . . .	96,16	98,34	97,20	97,4	97,6
Si . . . .	0,47	0,04	0,25	1,0	0,4
Fe . . . .	3,37	1,62	2,40	1,3	1,4
Cu . . . .	—	—	—	0,1	0,4
Pb . . . .	—	—	Spur	0,2	0,2

1 Pariser nach Dumas; 2 und 3 von Morin & Comp.; 2 nach Kraut, 3 nach Sauerwein; 4 und 5 reinste Handelswaare nach W. Hampe (A. 183. 78 und 79).

Nach Rammelsberg ist Si im Al theils als Verbindung enthalten, beim Behandeln mit HCl SiO<sub>2</sub> und Siliciumwasserstoff bildend, theils, wie Graphit dem Fe, mechanisch beigemengt. Aus Kryolith mit Na dargestelltes Al ergab:

Unlös. Si . . . . .	9,55	1,85%
Si gelöst . . . . .	0,17	0,12 „
Si im Wasserstoffgas . .	0,74	0,58 „

Nach J. W. Mallet (Am. Soc. 1882. 147) stellt man ganz reines Al aus käuflichem (96,89%) dar durch Bildung des Bromids, fraktionirte Dest. desselben und dann durch Reduziren mittelst Na in einem aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Natriumaluminat hergestellten Tiegel.

Die Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft liefert jetzt ziemlich reine Handelsorten, wie folgende Tabelle ergibt:

Qualität	Al	Si	Fe
0 . . . . .	99,90	0,06	0,04
I . . . . .	99,61	0,18	0,21
I . . . . .	99,33	0,53	0,14
I . . . . .	99,25	0,56	0,19
II . . . . .	96,79	1,84	1,37
II . . . . .	97,65	0,94	1,41
II . . . . .	96,22	1,63	2,15
II . . . . .	94,32	3,25	2,43
II . . . . .	92,84	3,82	3,34

Physikalische Eigenschaften. Al ist zinnweiss, als Pulver grau, geschmack- und geruchlos, sehr hämmerbar und ziehbar, so dass es sich in dünne Blättchen schlagen lässt (Blattaluminium). Die Zugfestigkeit des reinen Al vermindert sich nach Le Chatelier bedeutend beim Erwärmen. Er fand:

T. . . . .	15°	100°	150°	200°	250°	300°	350°	400°	460°
Zugfestigkeit . .	18,7	15,2	12,9	10,1	7,7	5,8	3,8	2,4	1,6

Die Zugfestigkeit des ausgeglühten Drahtes steht zwischen der von Zn und Sn, die des kaltgehämmerten kommt nach v. Burg (D. 151. 286; Z. 1859. 12) der des Cu nahe. Nach Barlow (W. J. 1882. 123) beträgt die Zugfestigkeit des Al 1892 kg für 1 qcm, die Dehnbarkeit 2,5%. Die Härte des gegossenen Metalls ist ungefähr die des Ag, die des gehämmerten etwa die des weichen Fe, nach öfterem Hämmern, Walzen oder Ziehen erh. wird es weicher und geschmeidiger. S. 700° (Heeren, Ch. C. 1856. 327), nach Pictet (C. r. 88. 1317) 600° und nach van der Weyde 850° (Knight's Dict. of mechanics, vergl. auch Carneley, Melting and Boiling point tables I. 2. London 1885). Reines Al schmilzt leichter als unreines. Es lässt sich nicht verdampfen. Al zeigt oft kryst. Struktur (Octaëder), es schmilzt sehr langsam, besitzt geschmolzen einen schönen Glanz, es ist sehr dünnflüssig und füllt die feinsten Kanäle aus. Dickflüssigkeit ist immer ein Zeichen starker Verunreinigung durch Fe oder Si, Wo, B. Man kann Al in Thontiegeln schmelzen, ohne dass es siliciumhaltig oder spröde wird, vorausgesetzt, dass kein Flussmittel angewendet wird und die T. nicht weit über den S. geht (Tissier, C. r. 43. 1187; 44. 64; J. pr. 71. 76). Das letztere gilt auch von Fe-Tiegeln. Sicherer verfährt man, wenn man beim Schmelzen die Tiegel mit reiner Kohle oder dem Gemisch eines indifferenten Oxydes mit Theer ausfüttert (Z. f. angew. Chem. 1890. 484). Nach Dumas hält Al H eingeschlossen, welcher beim Erhitzen im Vacuum bis zur Rothglut plötzlich entweicht. Der Klang des Al gleicht dem des Krystallglases (Deville, Monit. scientif. 1868. 924; Z. 1868. 7). SG. des geschmolzenen Al 2,56, des gehämmerten 2,67. Nach Deville 2,56, gewalzt 2,65, Hirzel (gehämmert) 2,75 bei 4,5°; als Draht 2,664 bis 2,67, bei 6 bis 9° (H. Buff). Mallet (Ch. N. 46. 178; Am. Soc. 1882. 147) fand für chemisch reines Al das SG. 2,583 bei 4°. Karmarsch fand für gegossenes käufliches Al das SG. 2,73 bis 2,769, bei dickem Blech 2,77, bei dünnem 2,798. Die Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft in Neuhausen (Schweiz) gibt für ein dort hergestelltes Reinaluminium I, geschmiedet oder gehämmert, das SG. 2,68 bei 22°, gegossen 2,64 und gezogen 2,70 an. Spez. Wärme nach Regnault 0,21224, nach Kopp 0,202, nach Louguinine (A. ch. [5] 27. 398) 0,218107, die des ganz reinen Metalls nach Mallet 0,2253. Dieselbe übertrifft die der meisten Metalle, was dem geringen AG. entspricht. Al leitet die Wärme etwas besser als Zn. Nach Calvert und Johnson ist das Wärmeleitungsvermögen 665, wenn das des reinen Ag 1000 ist. Die lineare Ausdehnung beim Erwärmen zwischen 0° und 100° beträgt 0,002218 (Calvert und Johnson). Nach Fizeau (C. r. 68. 1125) ist der lineare Ausdehnungskoeffizient für 40° 0,00002313, der bei einer T.-Erhöhung von 1° erfolgende mittlere Zuwachs des Koeffizienten 2,29 (in Hundertmilliontheil), die Verlängerung der Längeneinheit von 0 bis 100° = 0,002336.

Das Flammenspectrum ist nur schwach. Das Funkspectrum (Thalén, Kirchhoff, Lecoq de Boisbaudran) enthält verschiedene helle, nahe an einander liegende Linien, von denen die mit den Wellenlängen 6423 und 6425 im Roth, sowie 4661 und 4662 im Blau am hellsten sind. Es zeigt ausserdem Linien im Ultraviolett.

Al ist sehr schwach magnetisch, es leitet die Elektrizität etwa

achtmal besser als Fe (Deville), die Wärme etwas leichter als Zn (Phil. trans. 1858. 2. 349; W. J. 1859. 115). Nach Poggendorff (P. A. 97. 643) ist die Leitungsfähigkeit 51,3, wenn die des Cu 100, nach Matthiessen (P. A. 103. 428) 33,74 bei 19,6°, wenn die des Ag 100 ist. Umgekehrt ist der Leitungswiderstand eines Al-Drahtes 210,9 (bei reinerem 199,6), wenn der eines entsprechenden Ag-Drahtes 100 ist (Buff, A. 102. 273). Nach Siemens ist die elektrische Leitungsfähigkeit 31,726 bei 0°, nach Bénéoit 30,86 bei 0°, nach Lorenz 20,97 bei 0° und 16,15 bei 100°, immer bezogen auf Hg von 0° als Einheit. Für die Abhängigkeit der elektrischen Leitungsfähigkeit von der T. folgt aus Beobachtungen von Bénéoit die Formel:  $l = l_0 (1 \pm 0,003876t + 0,00001371t^2)$ , wo  $t$  die T.,  $l_0$  die Leitungsfähigkeit bei 0° bedeutet (Landolt und Börnstein, physikalisch-chemische Tabellen, Berlin 1883). Die Stellung des Al in der Volta'schen Reihe wurde von Wheatstone geprüft. In KOH ist es — dem Zn gegenüber, + dem Cd, Sn, Pb, Fe, Cu und Pt gegenüber. Mit Cu bildet es eine kräftige Kette von einiger Beständigkeit. In HCl sind Zn und Cd + gegen Al. In verd. HNO<sub>3</sub> und verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sind von den genannten Metallen nur Pt und Cu — gegen Al. In Berührung mit konz. HNO<sub>3</sub> wird Al passiv und erregt dann in Berührung mit gewöhnlichem Al einen elektrischen Strom (Wöhler, A. 204. 118). In der thermoelektrischen Reihe steht Al zwischen Zn und Pb, nach Thomson hinter Bi.

**Chemische Eigenschaften.** Reines Al verändert sich weder an feuchter noch trockener Luft, das unreine wird matt (J. pr. 81. 320). Selbst das dünnste Blatt-Al hält sich lange unverändert. Elektrolytisch gefülltes, sehr fein vertheiltes Al oxydirt sich allmählich an der Luft. Dichtes Al wird selbst beim Schmelzen in O nur oberflächlich oxydirt, pulveriges verbrennt beim Glühen zu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Blatt-Al verbrennt an der Spiritusflamme mit grossem Glanz (A. 113. 248). Draht lässt sich in O entzünden, brennt aber nicht fort. Durch H<sub>2</sub>O wird kompaktes Al erst bei Hellrothglut langsam verändert; in Pulver- und Blattform wird es beim Kochen im H<sub>2</sub>O unter Entwicklung von H oxydirt.

Bei hoher T. verbindet sich Al mit S, Se, Te, P, As, Si. Nach Wöhler soll Blatt-Al in Cl leicht verbrennen, nach Böttger entzündet es sich nur, wenn es um eine messingene Klaviersaite mit unächtem Blattgold zusammen gewickelt wird.

Verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wirkt äusserst langsam auf Al ein, erh. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst es unter Bildung von SO<sub>2</sub>. Es wird weder von verd. noch konz. HNO<sub>3</sub> angegriffen (Deville, Heeren, Buff). HCl und ätzende Alkalien lösen es leicht unter Entwicklung von H. Beim Lösen von siliciumhaltigem Al geht ein Theil des Si als übelriechender SiH<sub>4</sub> gasförmig fort, die Hauptmasse desselben bleibt in Form graphitartiger, schillernder Blättchen zurück, die sich bei längerem Kochen mit NaOH in Lsg. bringen lassen. NH<sub>3</sub> greift Al langsam an.

Verd. organische Säuren sind in der Kälte ohne Einfluss auf Al. 4% Essigsäure und 1% Citronensäure machten nach mehrtägigem Stehen in der Kälte nicht die geringste Einwirkung geltend, auch nicht bei Gegenwart von NaCl (Schrift. d. Al.-Industr.-Aktienges. in Neuhausen). Erst nach 14stündigem Kochen mit NaCl und 4% Essig-



säure verlor ein Blech von 1 qdm Fläche und 24,7426 g Gewicht 47 mg. Fe verlor unter denselben Umständen 900 mg an Gewicht. Sn, Ag und besonders Cu werden viel stärker angegriffen (Laboratorium Neuhausen). Salpetersaure Metallsalze werden durch Al äusserst langsam zersetzt, aus den salzsauren Lsgn. wird rasch das elektronegativere Metall ausgeschieden. Am leichtesten fällt Al Metalle aus alkalischer Lsg.

Kohlensäure und schwefelsaure Alkalien oxydiren Al augenblicklich. Beim Erhitzen mit Soda auf Weissglut wird Na verflüchtigt und Thonerde, Stickstoffaluminium und Kohle gebildet (Mallet, J. 1876. 238). Borax und kiesel-saure Salze werden durch Al zersetzt, indem B und Si in das Al gehen und dasselbe spröde und grau machen. Kryolith wirkt lösend auf Al unter Bildung von Al-reichen Subfluorüren (Z. f. angew. Chem. 1890. 433). Schmelzendes KOH wird von Al bei sehr hoher T. unter Verflüchtigung von K zersetzt (Deville, J. 1857. 152). Von schmelzendem  $\text{KNO}_3$  wird Al erst bei Weissglut oxydirt. Erh. man  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$  mit Al stark, so findet ein Verlust an Erdalkalien bzw. deren Metall statt (Mallet, Soc. 1876. 2. 349, 354; A. 186. 155; 190. 62). Die Oxyde von Fe, Pb, Cu, Mn und Zn werden bei lebhafter Rothglut von Al noch nicht zersetzt. Man kann selbst unreines Al durch Abtreiben mit Pb reinigen, wenn auch unter bedeutenden Verlusten. Erst bei starker Rothglut werden Oxyde des Fe und Cu durch Al zersetzt,  $\text{MgO}$  nur unbedeutend (Aumann, Ch. N. 38. 108). Al verdrängt den C aus seiner Lsg. im Fe und verwandelt ihn in Graphit (H. M. Howe, Eng. and Min. J. 50. 218).

Al fungirt in seinen Verbindungen stets als 6werthiges Doppelatom,  $\text{Al}=\text{Al}$ , in welchem je eine Verwandtschaftseinheit jeder der beiden Atome dazu dient, um das andere Atom zu binden. Das einfache Atom müsste demnach vierwerthig sein, was auch die D des  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  (9,34) bestätigt. Dagegen spricht die Verbindung des Aluminiummethyl  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  (Buchtou und Odling, A. ch. Suppl. 4. 112), welches Al als dreiverthig erscheinen lässt. Ebenso die Ähnlichkeit mit den Indium-, Gallium- und Fe-Verbindungen und der Isomorphismus ihrer Doppelsulfate der Alaune.

Das AG. wurde von Berzelius (Berzelius, 3. Aufl. 5. 127) durch Glühen von Aluminiumsulfat zu 27,31 gefunden, nach Tissier (C. r. 46. 1105) durch Ueberführen gewogener Mengen Al in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu 27,16, nach Dumas (A. ch. [3] 55. 151) durch Analyse des  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  zu 27,5; nach Mallet (Ch. N. 41. 212, 285) durch Fällung des Bromaluminium mit  $\text{AgNO}_3$  und durch Messen der beim Lösen von Al in  $\text{NaOH}$  entwickelten H zu 27,02. Nach L. Mayer und Seubert 27,04.

**Anwendung.** Al dient als Raffinationsmittel für Eisen, Stahl, Kupfer, Messing, weil es die Oxyde dieser Metalle zersetzt, zu Küchengeräth und Feldflaschen, zu Massstäben und feinen Gewichten, wegen seines geringen SG. zu sehr vielen Instrumenten und Apparaten, bei denen es auf Leichtigkeit ankommt, zu Gebissen, Kanülen, zu Booten, Truppenausrüstungsgegenständen, als Blatt-Al, zu Kunst- und Luxuswaaren und zur Herstellung von Legirungen, von denen die mit Cu (Aluminiumbronze) die wichtigsten sind.

## Aluminium und Sauerstoff.

### Aluminiumoxyd.

#### Thonerde, Alaunerde.

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ; MG. 101,96; 100 Thle. enthalten 53,04 Al, 46,96 O.

Vorkommen. Findet sich als Korund (hexagonal) in Dihexaëdern oder sechsseitigen Pyramiden kryst., durch Cr roth gefärbt als Rubin, (durch Co?) blau als Saphir. Gelbe Krystalle nennt man orientalische Topase, violette orientalische Amethyste; durch Fe undurchsichtige gemeinen Korund. Die in Kleinasien, auf Naxos und in Massachusetts vorkommende kryst. Felsmasse, Eisenoxyd und Kieselsäure beigemengt enthaltend, nennt man Smirgel (Schleif- und Polirmittel). Als Säure fungirt die Thonerde im Spinell (Magnesiumaluminat) und im Gahnit (Zinkaluminat). Von den Salzen ist am weitesten in der Natur das Thonerdesilikat verbreitet (s. Aluminium).

Bildung und Darstellung.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entsteht im amorphen Zustand durch Glühen von Thonerdehydrat oder Aluminiumsalzen (Sulfat, Ammoniakalaun), durch Erhitzen von Al an der Luft. Entwässerter Kali-alaun wird zwei Stunden auf Rothglut erh., der Rückstand mit  $\text{H}_2\text{O}$  ausgelaugt, mit Sodalsg. (0,1 des Alauns) gemischt, getrocknet, geglüht, dann ausgewaschen. Kryst.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entsteht beim Zusammenschmelzen gleicher Theile Alaun und Kaliumsulfat mit Kohle (Gaudin, C. r. 44. 776; A. 103. 92). Rhomboëdrische Krystalle wurden von Ebelmen (A. ch. [3] 33. 34; J. 1851. 14) durch Zusammenschmelzen von amorpher  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Borax bei Weissglut erhalten, durch Zusatz von  $\text{CrO}_3$  erhielt er künstliche Rubine. Sénarmont (C. r. 69. [1861] 1342) erh. eine wässrige Lsg. von  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  oder von Aluminiumnitrat im geschlossenen Rohr auf  $350^\circ$  und erhielt ein Gemenge von Korund und Diaspor ( $\text{Al}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ). St. Claire-Deville und Caron (Z. 1865. 566; 1866. 516; 1867. 533) erhielten Krystalle von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch Einwirken von Fluoraluminium und  $\text{B}_2\text{O}_3$  auf einander bei hoher T. Man bringt Fluoraluminium in einen mit Kohle gefütterten Tiegel, stellt einen kleinen, mit Borsäure gefüllten Tiegel darüber und erh. verdeckt im Windofen. Die Krystalle erreichen 1 cm Länge und werden durch Zusatz von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  je nach dessen Menge roth oder blau. Debray (Bl. 1865) erhielt Korund durch Schmelzen von Aluminiumphosphat mit der drei- bis vierfachen Menge Kalium- oder Natriumsulfat. Fremy und Feil (C. r. 85. 1029; D. 229. 395) stellten grössere Mengen kryst.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dar, indem sie gleiche Theile  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und PbO zur hellen Rothglut erh. Es entsteht Bleisilikat (durch  $\text{SiO}_2$  des Tiegels) und freie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , welche sich auflöst und beim Erkalten kryst. Hautefeuille (A. ch. 4. [1865] 129) hat Korund in hexagonalen Blättern durch Einwirken von HF und Wasserdampf auf rothglühendes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erhalten, ebenso durch Erhitzen von Kryolith im Platintiegel über der Gebläseflamme und nach Daubrée (J. 1858. 8) bei Einwirkung von Aluminiumchlorid auf glühenden Kalk.

**Eigenschaften.** Farblos, SG. amorph 3,725 bis 4,152 (Rose, P. A. 74. 429), wird dichter, je stärker es erh. wird. Nach dem Erhitzen über der Spirituslampe ist das SG. 3,75, nach sechsstündigem Erhitzen im Windofen 3,8, nach dem Glühen im Porzellanofen 3,9. SG. 3,6 bis 4,18, als Korund 3,6 bis 3,9, Saphir und Rubin 3,97 bis 4,18, Smirgel 3,74 bis 4,11 (Smith, J. 1856. 705), fast so hart wie Diamant, daher als Schleif- und Polirmittel von Edelsteinen, Glas und Metallen verwandt. Unlös. in  $H_2O$ , amorphes  $Al_2O_3$  löst sich, wenn nicht zu stark erh., in verd. Säuren und verd. Lsgn. von ätzenden Alkalien schwer, in konz. Lsgn. leicht. Kryst.  $Al_2O_3$  ist unlös. in Säuren, es wird durch Schmelzen mit ätzenden Alkalien oder saurem Kaliumsulfat, oder durch Erhitzen mit  $H_2SO_4$  im geschlossenen Rohre lös. gemacht (Aufschliessen). Vor dem Knallgasgebläse schmilzt es zu einer dünnflüssigen Masse, welche kryst. erstarrt und die Eigenschaften des Korunds besitzt (Gaudin, C. r. 49. 1342). Amorphes  $Al_2O_3$ , mit einer Lsg. von salpetersaurem Kobaltoxydul befeuchtet und geglüht, färbt sich blau (Thénard). Nach Mitscherlich löst sich 1 Thl. geglühtes  $Al_2O_3$  in 22 Thln. eines Gemisches von 8 Thln.  $H_2SO_4$  und 3 Thln.  $H_2O$ . Konz.  $H_2SO_4$  bewirkt Ausscheidung von Aluminiumsulfat. Cl verwandelt  $Al_2O_3$  bei Weissglut theilweise, leichter bei Gegenwart von Kohle in Chloraluminium. Erh. man  $Al_2O_3$  mehrmals mit  $NH_4Cl$ , so verflüchtigt sich Aluminiumchlorid, ebenso beim Erhitzen mit Bor- und Siliciumchlorid.  $CS_2$  bildet bei Weissglut Schwefelaluminium, Phosphorchlorid gibt eine Verbindung von Aluminiumchlorid mit Phosphorchlorid, beim Erhitzen mit Fluorsilicium entsteht Topas. Wenig geglühtes  $Al_2O_3$  ist sehr hygroskopisch und erw. sich beim Befeuchten mit  $H_2O$ ; nach heftigem Glühen nicht mehr.

### Aluminiumhydroxyde.

#### Aluminiumoxyhydrate.

In der Natur kommen drei Hydroxyde vor:  $Al_2O_3(OH)_2$ ,  $Al_2O(OH)_4$  und  $Al_2(OH)_6$ . Das erste entspricht dem Diaspor (rhomb.), das letzte dem Hydrargillit (monoklin) oder Gibbsit.  $Al_2O(OH)_4$  ist wahrscheinlich im Bauxit  $[AlFe_2O(OH)_4]$  enthalten. Man kennt eine lös. und eine unlös. Modifikation.

**Darstellung der unlös. Modifikation.** Schwach geglühtes Aluminiumoxyd nimmt begierig  $H_2O$  auf. Beim Erhitzen von  $Al_2O_3$  mit  $H_2O$  im Rohr auf 240 bis 300° entsteht  $Al_2O_2(OH)_2$  (Mitscherlich, J. pr. 83. 468). Beim Kochen von Blatt-Al mit  $H_2O$  entstehen Blättchen (Wöhler, A. 113. 249), aus Aluminiumamalgam entsteht in gleicher Weise  $Al_2(OH)_6$  (Cossa, W. J. 1870. 443). Dies Hydrat bildet sich auch aus Al und  $H_2O_2$  (Weltzien, A. 138. 120) und wird aus einer mit  $Al_2O_3$  gesättigten Lsg. von KOH in Krystallkörnern abgeschieden (Bonsdorff, P. A. 27. 275). Amorphes Hydroxyd wird aus Al-Salzen durch  $NH_3$ , Ammoniumkarbonat oder kohlensaures Alkali, Schwefelammonium, aus alkalischer Thonerdelsg. durch  $NH_4Cl$  oder  $CO_2$  gefällt. Man versetzt eine siedend heisse Lsg. von Alaun mit  $Na_2CO_3$  bis

zur alkalischen Reaktion, wobei anfangs ein basisches Salz fällt, welches durch überschüssiges  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltiges) Hydroxyd umgewandelt wird. Der Niederschlag wird mit heissem  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, in  $\text{HCl}$  gelöst und dann wieder heiss mit  $\text{HN}_3$  gefällt. Nach Löwe (J. 1865. 181) erhält man eisenfreies Thonerdehydrat, wenn man eine kalt gesättigte Alaunlsg. mit warmer, mässig starker Natronlauge versetzt, den Niederschlag im Ueberschuss des Fällungsmittels löst und nach dem Filtr. die siedend heisse Lsg. mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  versetzt. Der bei  $100^\circ$  getrocknete Niederschlag ist  $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})$ . In der Technik wird gepulverter Bauxit im Flammenofen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  geglüht, bis die  $\text{CO}_2$  entwichen ist, dann mit  $\text{H}_2\text{O}$  ausgelaugt und die Lsg. des Natriumaluminats mit  $\text{CO}_2$  gefällt. Man glüht gepulverten Kryolith mit Kalk und leitet in die vom Fluorcalcium abfiltrirte Lauge  $\text{CO}_2$ . Lieber (D.R.P. 5610; Chem. Ind. 1879. 192) glüht Bauxit oder Thoneisenstein mit einer Mischung von  $\text{NaCl}$  und Kieserit ( $\text{MgSO}_4$ ), aus welcher Stücke geformt sind, bis zur hellen Rothglut. Es entsteht Alkali-aluminat, welches mit  $\text{H}_2\text{O}$  ausgelaugt und mit  $\text{CO}_2$  gefällt wird. Bayer in Petersburg (B. 1888. 867c) schüttelt die Aluminatlsg. mit frisch gefülltem Thonerdehydrat, wobei sich das Thonerdehydrat abscheidet. H. Müller erh. kieselsaure Thonerde mit einem Gemenge von Kalkstein, Dolomit oder Magnesit und ätzenden kohlen-sauren Alkalien bis zur Rothglut (Chem. Ind. 1881. 116).

Eigenschaften. Feuchtes Thonerdehydrat, ist gallertartig, durchscheinend, bei gewöhnlicher T. getrocknet gunmiähnlich oder weisses Pulver. Durch  $\text{NH}_3$  gefälltes Hydroxyd enthält nach dem Trocknen bei  $100^\circ$   $3\text{H}_2\text{O}$ , nach 20stündigem Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  enthält es  $2\text{H}_2\text{O}$  (Peau de St. Gilles, J. 1855. 404), ebenso das aus Thonerdekali durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gefällte nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  (Löwe, Z. 3. 247). Beim Erhitzen verliert es  $\text{H}_2\text{O}$  und gibt über  $300^\circ$   $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$  (Diaspor), beim Erhitzen im zugeschmolzenen Glasrohr  $\text{Al}_2\text{O} \cdot \text{OH}$  (Mitscherlich. J. pr. 83. 469). Beim Glühen entsteht  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . In  $\text{H}_2\text{O}$  ist das Hydrat unlösl., dagegen in verd. Säuren, Kali- und Natronlauge lösl. In  $\text{NH}_3$  wenig lösl., Ammoniaksalze verringern die Löslichkeit bedeutend, nach anhaltendem Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  wird es unlösl. in Säuren und Alkalien. Fällt Farbstoffe aus ihren Lsgn.

Lösliches Thonerdehydrat ist in zwei Modifikationen bekannt.

**Metathonerdehydrat** wird nach W. Crum (A. 89. 168) durch längeres Erhitzen der essigsäuren Thonerde erhalten. Man fällt schwefelsaure Thonerde mit Bleiacetat, entfernt das überschüssige Pb durch  $\text{H}_2\text{S}$  und lässt die Flüss. bei  $20^\circ$  5 bis 6 Tage stehen. Es wird basisches Acetat  $[\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}]$  gebildet, von welchem 24 Thle. mit einer Mischung von 40 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  und 15 Thln. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt werden. Das Ganze verd. man noch mit 80 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  und füllt überschüssige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit Bleikarbonat. Nach dem Filtriren und Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  resultirt eine Lsg., welche gegen  $5\%$  Thonerde enthält. Dieselbe verd. man so, dass 200 Thle. Flüss. 1 Thl. Thonerde enthalten und erh. die Lsg. mehrere Tage im verschlossenen Gefässe in siedendem  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Lsg. enthält dann freie Essigsäure

und Thonerde und liefert nach dem Verdampfen zur Trockne gummiartiges Thonerdehydrat  $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_4$ .

Eine Mischung von 1000 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ , welches 1 Thl.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthält, verwandelt 8000 Thle. einer Lsg., die 20 Thle. Thonerde enthält, in eine durchsichtige Gallerte. Aehnlich wirken Citronensäure, Weinsäure, Oxalsäure etc., auch  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HCl}$ . 1 Thl.  $\text{KOH}$  in 1000 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  koagulirt 9000 Thle. der Lsg. Ebenso  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{CaO}$ . Eine kochende Lsg. von  $\text{KOH}$  oder  $\text{NaOH}$  löst die Gallerte und liefert die gewöhnliche Modifikation. Essigsaure Salze in grossen Quantitäten sowie der menschliche Speichel koaguliren auch. Farbstofflsgn. (Quercitron, Campecheholz etc.) werden koagulirt, aber nicht gefällt (nicht als Beize wirkend).

Die zweite Modifikation hat Graham (A. 121. 41) entdeckt. Er zersetzt eine Lsg. von Thonerdehydrat in Chloraluminium oder Acetat durch Dialyse.  $\text{HCl}$  geht durch die Membran und lösl. Thonerdehydrat bleibt zurück. Eine Lsg. enthielt nach 17 Tagen 92,4% Thonerdehydrat. Eine Lsg. mit 0,5% Hydroxyd gerinnt nicht beim Kochen, wohl aber, wenn die Hälfte des  $\text{H}_2\text{O}$  verdampft ist. Geringe Spuren von Salzen koaguliren die Lsg., so dass dieselbe nicht von einem Glase in das andere gegossen werden kann. Kleine Mengen von Säuren koaguliren auch, jedoch ist die niedergeschlagene Thonerde wieder lösl. im Ueberschuss. Gummi und Camarel füllen sie leicht, Zucker und Weingeist nicht. Verbindet sich mit allen Farbstoffen und liefert Lacke.

**Aluminiumsalze** (Aluminiumoxydsalze, Thonerdesalze). Die neutralen Salze entstehen, indem  $\text{Al}_2$  an die Stelle von  $6\text{H}$  der Säuren tritt, sie reagiren sauer und wirken auf  $\text{Fe}$  und  $\text{Zn}$  fast wie verd. Säuren. Mit den schwachen Säuren bildet  $\text{Al}$  keine oder sehr unbeständige Salze. Die neutralen Salze lösen leicht Aluminiumoxyd und bilden basische Salze. Auch aus verd. Lsgn. neutraler Salze scheidet sich leicht beim Erhitzen etc. basisches Salz ab. Die meisten neutralen Salze sind unlösl., lösl. sind besonders das Sulfat, Nitrat und Acetat. Diese schmecken süsslich, zusammenziehend. Die basischen Salze sind fast alle unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , lösen sich aber in Säuren. Die neutralen bilden leicht Doppelsalze (Alaune, Silikate etc.).  $\text{NH}_3$  fällt aus den Salzen durchscheinend gelatinöses Thonerdehydrat oder ein basisches Salz.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  verhindert die Fällung nicht (Unterschied von Magnesiumsalzen), wohl aber Weinsäure. Geringe Mengen des Niederschlages sind im Ueberschuss von  $\text{NH}_3$  lösl., fallen jedoch nach dem Kochen wieder aus.  $\text{KOH}$  und  $\text{NaOH}$  füllen auch gelatinöses Thonerdehydrat oder basisches Salz, welches im Ueberschuss des Fällungsmittels lösl. ist.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  füllen einen weissen, gelatinösen Niederschlag, welcher bei Anwendung einer kalten, sehr verd. Lsg. aus basischem Karbonat besteht. Schon beim Auswaschen geht die  $\text{CO}_2$  fort und es resultirt Thonerdehydrat. Ammoniumkarbonat wirkt ebenso, der Niederschlag ist unlösl. im Ueberschuss. Schwefelammonium fällt Thonerdehydrat. Bei Gegenwart von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  geht bei obigen Fällungen dieselbe in den Niederschlag über, Aluminiumphosphat oder ein Gemenge von diesem mit Thonerdehydrat bildend. Wird zur Lsg. eines  $\text{Al}$ -Salzes überschüssiges  $\text{NaOH}$  gegeben und kieselsaures Natrium hinzugesetzt,

so scheidet sich kieselsaures Aluminium-Natrium (frei von Phosphorsäure) aus. Erh. man Aluminiumsalze vor dem Löthrohr, bei Gegenwart von Kobaltnitrat, so werden sie blau.

**Aluminate.** Aluminiumhydroxyd tritt auch als Säure gegen viele Metalloxyde auf und bildet mit ihnen Salze. In der Natur finden sich: Spinell,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (Octaëder); Gahnit ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ); Hercynit ( $\text{Fe, ZnMg}$ ) ( $\text{Al, Fe}$ ) $_2\text{O}_4$  (Regulär); Chrysoberyll oder Cymophan,  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$  (rhomb.). Von diesen hat Ebelmen (A. ch. [3] 22. 211; 33. 34) einige durch heftiges Glühen von Thonerde und den entsprechenden Oxyden mit  $\text{B}_2\text{O}_3$  künstlich dargestellt. Deville und Caron (A. ch. [4] 5. 104) stellten Gahnit und Chrysoberyll durch Erhitzen von Aluminiumfluorid und Zink- bzw. Berylliumfluorid mit  $\text{B}_2\text{O}_3$  dar.

**Anwendung.** Das Hydroxyd dient in Färberei und Zeugdruck als Beize, in der Weissgerberei, zur Darstellung von Farblacken, zur Klärung von Zuckersäften, zur Reinigung von Trinkwasser. Diese Anwendung beruht auf dem Absorptionsvermögen für organische Substanzen.

## Aluminium und Chlor.

### Aluminiumchlorid.

#### Chloraluminium.

$\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ; MG. 266,30; 100 Thle. enthalten 20,31 Al und 79,69 Cl.

**Bildung und Darstellung.** a) Wasserfreies. Entsteht beim Erhitzen von Al in trockenem Cl oder mit Metallchloriden, aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Cl bei Weissglut, beim Erhitzen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{PCl}_5$ , Bor- oder Siliciumchlorid, beim Erhitzen von Schwefelaluminium in HCl. Zur Darstellung mischt man 100 Thle. Thonerde oder Thonerdehydrat mit 40 Thln. feinem Kohlenpulver und Stärke, Theer oder Syrup, formt daraus kleine Kugeln, glüht diese im bedeckten Tiegel und erh. sie im Porzellanrohr, durch welches man trockenes Cl leitet, zur schwachen Rothglut.  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  sublimirt und erstarrt in dem kälteren Theile des Rohres. Bunsen (P. A. 92. 468) legt einen gut beschlagenen Tiegel in einen Ofen, stülpt einen zweiten Tiegel, dessen Boden durchbohrt ist, darüber und leitet das Cl durch die Oeffnung. Deville benutzt eine kurzhalsige, tubulirte Retorte aus Steinzeug. Verunreinigung mit Chlorsilicium und Chlorschwefel (durch Unreinheiten der Thonerde entstanden) wird durch schwaches Erhitzen im Wasserstoffstrome entfernt,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  durch Schmelzen mit Feilspähnen von Al (Weber) oder kleinen Nägeln (Deville), wobei  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  in das weniger flüchtige  $\text{FeCl}_3$  verwandelt wird. Nach Warren (Ch. N. 1887. 55. 192) leitet man ein Gemisch von Cl oder HCl mit Petroleumdämpfen über das zur Rothglut erh. Oxyd. A. Faure (C. r. 107. 339) glüht Thonerde in einem Gasofen und leitet dann ein Gemisch von HCl und Naphthalindampf darüber. F. Marberg (B. 1889. 2658) leitet HCl über Aluminiumlegierungen.

b) Wasserhaltiges.  $\text{Al}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$ . Man löst Thonerdehydrat in HCl und lässt an trockener Luft freiwillig verdunsten (v. Bonsdorf, P. A. 27. 279). v. Hauer (J. pr. 80. 220) erh. im Wasserbad feuchtes Thonerdehydrat und konz. HCl im zugeschmolzenen Rohr und lässt darin erkalten.

Eigenschaften. Farblos, blätterig, kryst. oder geflossene Masse; nach Deville und Troost durchsichtige, hexagonale Tafeln. Gewöhnlich gelblich oder grünlichgelb, welche Farbe Weber (P. A. 103. 259; J. pr. 74. 165) als natürliche annimmt, stösst an der Luft Nebel von HCl aus und zerfliesst. In  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk. und Ae. unter Wärmenentwicklung lösl.

SG. und Gehalt von Lsgn. von  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  bei  $15^\circ$  (Gerlach, Fr. 8. 250).

SG.	%	SG.	%	SG.	%	SG.	%
1,00721	1	1,08902	12	1,17953	23	1,27115	33
1,01443	2	1,09684	13	1,18815	24	1,28080	34
1,02164	3	1,10466	14	1,19676	25	1,29046	35
1,02885	4	1,11248	15	1,20584	26	1,30066	36
1,03603	5	1,12073	16	1,21493	27	1,31086	37
1,04353	6	1,12897	17	1,22406	28	1,32106	38
1,05099	7	1,13721	18	1,23310	29	1,33126	39
1,05845	8	1,14545	19	1,24219	30	1,34146	40
1,06591	9	1,15370	20	1,25184	31	1,35224	41
1,07337	10	1,16231	21	1,26149	32	1,35359	41,126
1,08120	11	1,17092	22				

Verdampft beim Erhitzen, schmilzt unter erhöhtem Druck. Auch grössere Mengen schmelzen bei schnellem Erhitzen und entwickeln zwischen  $180$  und  $145^\circ$  verdichtbare Dämpfe (Liebig, A. 17. 43). D. nach Deville und Troost (C. r. 45. 821; J. pr. 74. 203) 9,342 bei  $440^\circ$ , die Formel  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  verlangt 9,25. Bei höheren T. ist in Glas- oder Porzellangefässen D. nicht bestimmbar, da schon bei  $697^\circ$  Zersetzungen eintreten (v. Meyer und C. Meyer, B. 1879. 1199). Nilson und Pettersson (Zeitschr. f. phys. Chem. 1. 456) geben nachstehende D. an:

T.	D.	T.	D.
$440^\circ$	7,789	$1117^\circ$	4,269
$758^\circ$	4,802	$1244^\circ$	4,247
$835^\circ$	4,542	$1260^\circ$	4,277
$943^\circ$	4,557		

Die Abnahme bei höherer T. wird durch Einwirken des Chlorides auf die Platinapparate erklärt. Friedel und Crafts (C. r. 106. 1764) fanden D. nach der Dumas'schen Methode bei  $218^\circ$  bis  $432^\circ$  zu 9,93 bis 8,31. Die Lsgn. von  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  zeigen eine wechselnde Basicität gegenüber minimalen Mengen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (A. Schneider, A. 257. 368). Die Lsg. verliert beim Verdampfen HCl und hinterlässt schliesslich Thonerde. Beim Erhitzen im Rohr wird sie unter Abscheidung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zersetzt. Wasserdampf zersetzt  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  in HCl und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Bei

Rothglut bewirkt O unvollständige Zersetzung unter Entwicklung von Cl. Mit  $\text{SO}_3$  entsteht Sulfat,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Cl, mit CaO bei Rothglut Korund, mit MgO ausserdem Spinell. Durch K, Na und den elektrischen Strom wird Al abgeschieden. Bei Gegenwart von  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  werden viele chemische Umsetzungen begünstigt. Besonders in der organischen Chemie von Bedeutung (Friedel-Crafts'sche Reaktion, C. r. 84. 1392, 1450; 85. 74, 672).  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  entzieht nämlich bei Gegenwart von Alkylhalogenen Kohlenwasserstoffen H unter Bildung von Halogenwasserstoff und Homologen des betreffenden Kohlenwasserstoffs. Die Lsg. des  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  wirkt antiseptisch. Sie dient in der Färberei und zum Karbonisiren von Wolle.

**Aluminiumchlorid-Schwefeltetrachlorid**  $\text{Al}_2\text{Cl}_6, \text{SCl}_4$ . Man trinkt  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  mit Einfach-Chlorschwefel und erw. im Chlorstrom, bis eine ölige, gelbliche Flüss. entsteht, die beim Erkalten gelblich kryst. erstarrt. S.  $100^\circ$ . Gibt mit  $\text{H}_2\text{O}$  HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und unterschweflige Säure (Weber, P. A. 104. 421; J. pr. 76. 312).

**Aluminiumchlorid-Schwefelwasserstoff.**  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ , in trockenem  $\text{H}_2\text{S}$  erh., bildet theilweise eine geschmolzene Masse, theilweise sublimirt eine Verbindung in blätterigen Krystallen. Zersetzt sich an der Luft (Wöhler).

$\text{Al}_2\text{Cl}_6.2\text{SO}_2$  oder  $\text{AlCl}_3.\text{SO}_2\text{Cl}$  entsteht aus  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{SO}_2$  bei  $50$  bis  $60^\circ$ ; flüssig, röthlich, erstarrt bei  $-10^\circ$  glasartig (Adrianowky, Bl. [2] 31. 199 und 495; B. 1879. 688 und 853).

$\text{Al}_2\text{Cl}_6.6\text{NH}_3$  entsteht aus  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  und trockenem  $\text{NH}_3$ ; sublimirbar, zersetzt sich mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Persoz, A. ch. 44. 320). H. Rose erhielt daraus durch Dest. im H-Strome  $\text{Al}_2\text{Cl}_6.2\text{NH}_3$ .

$\text{Al}_2\text{Cl}_6.2\text{NOCl}$  aus  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  und Nitrosylchlorid, leicht flüchtig, schmilzt leicht, erstarrt beim Erkalten kryst., sehr zerfliesslich (Weber). zersetzt sich an feuchter Luft.

$3\text{Al}_2\text{Cl}_6.2\text{PH}_3$  aus  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  und trockenem  $\text{PH}_3$  (H. Rose, P. A. 24. 295, 298), kryst. entwickelt mit  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{PH}_3$ .

**Aluminiumchlorid-Phosphorpentachlorid**  $\text{Al}_2\text{Cl}_6.2\text{PCl}_5$  entsteht direkt aus beiden Chloriden. Fast weiss, leicht schmelzbar, weniger flüchtig als die einzelnen Chloride, wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  leicht zersetzt. Nach Weber (J. pr. 76. 408) und Baudrimont (J. pr. 88. 80) entsteht es bei Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf Al oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei höherer T.

**Aluminiumchlorid-Phosphoroxychlorid**  $\text{Al}_2\text{Cl}_6.2\text{POCl}_3$  entsteht direkt aus beiden Chloriden. Farblose Nadeln, beim Erwärmen in überschüssigem Oxychlorid lösl., S.  $165^\circ$ , wird durch die Feuchtigkeit der Luft zersetzt (Casselmann, A. 98. 220).

**Kaliumaluminiumchlorid**  $\text{Al}_2\text{Cl}_6.2\text{KCl}$  entsteht durch Zusammenschmelzen beider Chloride (Degen, A. 18. 332).

**Natriumaluminiumchlorid**  $\text{Al}_2\text{Cl}_6.2\text{NaCl}$  entsteht durch Zusammenschmelzen beider Chloride. Man leitet die Dämpfe von  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  über geschmolzenes NaCl oder Cl über ein glühendes Gemisch von Thonerde, Kohle und NaCl (Fabrikation im Grossen). Farblos, kryst., S.  $185^\circ$  (Bunsen), ohne Zersetzung flüchtig, sehr hygroskopisch, dient zur Fabrikation von Al.

**Aluminiumoxychloride**, welche durch Einwirken von Al auf wässrige Chloride entstehen sollen, beschrieb Tomasi (Bl. [2] 37. 443). Sie entstehen als eine weisse, blätterige Masse.



ein. Hautefeuille und Perrey (C. r. 100. 219) erhielten Oxychloride durch gleichzeitige Einwirkung von O und  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  auf erh. Al.  $\text{Al}_2\text{Cl}_2\text{O}_5$  wurde durch Verbrennen von Al in einer Mischung von Cl und O erhalten. Ein siliciumhaltiges Subchlorür erhielten Friedel und Roux (C. r. 100. 1191) beim Erhitzen von  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  mit Al im S-Dampf als bräunliches Pulver.

**Aluminiumhypochlorit** soll beim Vermischen einer Lsg. von Chlor-kalk und Aluminiumsulfat in Lsg. entstehen (Orioli), Bleichmittel.

**Aluminiumchlorat** entsteht durch Wechselzersetzung von  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$  und  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , zerfliessliche Salzmasse (Berzelius). Für den Zeugdruck wendet man nach Schlumberger eine Lsg., die durch Umsetzen von  $\text{KClO}_3$  und  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  gebildet ist, an (D. 207. 63). Sie wirkt beim Eintrocknen und Dämpfen auf dem Gewebe stark oxydirend und fixirt Thonerde.

**Aluminiumperchlorat** entsteht durch Lösen von Thonerdehydrat in Ueberchlorsäure; zerfliessliche Masse (Serullas).

## Aluminium und Brom.

### Aluminiumbromid.

#### Bromaluminium.

$\text{Al}_2\text{Br}_6$ ; MG. 532,64; 100 Thle. enthalten 10,15 Al und 89,85 Br.

**Bildung und Darstellung.** Direkt aus Al und Br unter Feuererscheinung. Aus Bromdampf und kohlehaltiger Thonerde bei Glühhitze. Beim Lösen von Thonerdehydrat in HBr und Verdunsten der Lsg. entsteht  $\text{Al}_2\text{Br}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$  in zerfliesslichen Nadeln.

**Eigenschaften.** In zugeschmolzenem Rohr wiederholt über Al sublimirt, farblose, glänzende Blättchen. S.  $90^\circ$ , Sied. 265 bis  $270^\circ$ , SG. 2,54, D. 18,62 (oder 26,73) (Deville und Troost, A. ch. [3] 58. 257). Raucht an der Luft, sehr zerfliesslich, wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  explosionsartig zersetzt, verbrennt in trockenem O mit Flamme unter Entweichen von Br. In  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk. und  $\text{CS}_2$  lösl. Letztere Lsg. raucht an der Luft. Absorbirt  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und bildet mit Bromiden der Alkalien Doppelverbindungen (Weber, P. A. 103. 259; J. pr. 74. 166).

**Kalium-Aluminiumbromid**  $\text{Al}_2\text{Br}_6 \cdot 2\text{KBr}$ . Nach Weber (l. c.) durch Zusammenschmelzen der Bromide im zugeschmolzenen Rohr erhalten.

**Aluminiumbromat** aus Thonerdehydrat und Bromsäure. Zerfliessliche Masse (Rammelsberg, P. A. 55. 63).

## Aluminium und Jod.

### Aluminiumjodid.

#### Jodaluminium.

$\text{Al}_2\text{J}_6$ ; MG. 813,32; 100 Thle. enthalten 6,65 Al und 93,35 J.

**Bildung und Darstellung.** Bei vorsichtigem Erhitzen von 1 Thl. Al und 10 bis 12 Thln. J in einer zugeschmolzenen Glasröhre unter Feuererscheinung. G. Gustavson (A. 172. 173) erw. Blattaluminium und  $\frac{1}{2}$  bis 1% der berechneten Menge J im  $\text{CO}_2$ -Strome. Nach beendeter Reaktion setzt man noch den übrigen Antheil J in kleinen Mengen hinzu und erh. zum Sieden des  $\text{Al}_2\text{J}_6$ . Durch Erhitzen von Aluminiumpulver mit AgJ im zugeschmolzenen Rohr.

**Eigenschaften.** S.  $185^\circ$  (Weber), Sied.  $360^\circ$ , SG. 2,63, D. 27 (408,4). Der Dampf verbrennt mit orangerother Flamme. Raucht an der Luft, zerfliesslich, zersetzt sich auch beim Erhitzen in trockener Luft. Der Dampf bildet mit Luft ein explosives Gemenge. Llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk., Ae. und  $\text{CS}_2$ , aus welchem es kryst. Die wässerige Lsg. liefert bei langsamem Verdunsten  $\text{Al}_2\text{J}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$ . Das wasserfreie Jodid absorbirt  $\text{NH}_3$  und bildet Doppeljodide mit Alkalijodiden (Weber, P. A. 101. 495; 103. 259; J. pr. 72. 191; 74. 165). Mit  $\text{H}_2\text{S}$  verbindet es sich nicht. Mit Chlorkohlenstoff bildet es  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  und Jodkohlenstoff.

**Kaliumaluminiumjodid**  $\text{Al}_2\text{J}_6 \cdot 2\text{KJ}$ . Wie die Bromverbindung erhalten. Wachsglänzende, durchsichtige Masse (Weber).

## Aluminium und Fluor.

### Aluminiumfluorid.

#### Fluoraluminium.

$\text{Al}_2\text{Fl}_6$ ; MG. 168,44; 100 Thle. enthalten 32,11 Al, 67,89 Fl.

Findet sich als Fluellit (rhombische Octaëder) in Cornwall (Wollaston).

**Darstellung.** Aus glühender Thonerde und  $\text{HFl}$  (Brunner, P. A. 98. 488) oder Fluorsilicium (Troost und Hautefeuille, C. r. 75. 1819). Durch Schmelzen gleicher Mol. Kryolith und Aluminiumsulfat. Die mit  $\text{H}_2\text{O}$  ausgezogene Schmelze hinterlässt  $\text{Al}_2\text{Fl}_6$  (Deville, C. r. 42. 49; A. ch. [3] 49. 79; J. pr. 67. 367), welches man sublimirt. Man übergießt Thonerde mit überschüssiger  $\text{HFl}$ , dampft zur Trockniss ein und erh. den Rückstand in einer Kohlenröhre zur Weissglut im H-Strom.  $\text{Al}_2\text{Fl}_6$  sublimirt hierbei in Krystallen (Würfel) (Deville l. c.). Man schmilzt Thonerde und Flussspath in

einer Kohlenröhre und leitet HCl darüber (Rhomboëder) (Deville, J. 1859. 145). Man leitet Fluorsilicium bei hoher T. über Al (Krystalle) (Deville). Hautefeuille (A. ch. [4] 4. 153) hat durch Ueberleiten von HF und Wasserdampf über glühende  $\text{Al}_2\text{O}_3$  neben Korund auch kryst. Fluoraluminium erhalten. Entsteht auch bei Einwirkung von Aluminiumsulfat auf Fluorcalcium (Friedel, Bull. soc. chem. 21. 241) oder Fluormagnesium (Cossa und Pecile, B. 10. 1099).

**Eigenschaften.** Wasserhelle Krystalle, nach Deville Rhomboëder (Winkel  $88^\circ 30'$ ). Sehr beständig an der Luft. Unlös. in  $\text{H}_2\text{O}$ , Säuren und Alkalilauge. Wird durch anhaltendes Schmelzen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zersetzt. CaO zersetzt es bei Weissglut, beim Glühen in Wasserdampf entsteht  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Beim Lösen von Thonerde in wässriger HF entsteht wasserhaltiges lösl. Fluorid als gummiartige Masse.

Nach Deville entsteht hierbei saures Fluorid. Er zersetzt Kieselflussssäure in der Wärme durch Thonerde, wobei Al Si substituirt. Alk. scheidet aus dieser Lsg. saures Aluminiumfluorid  $3(\text{Al}_2\text{F}_6) \cdot 4\text{HF} + 10\text{H}_2\text{O}$  aus.  $\text{Al}_2\text{F}_6 \cdot \text{HF} + 5\text{H}_2\text{O}$  bleibt beim Verdampfen der sauren Lsg. als kryst., in  $\text{H}_2\text{O}$  unlös. Masse zurück.  $\text{Al}_2\text{F}_6 + 7\text{H}_2\text{O}$  kryst. aus einer mit Thonerdehydrat ges. verd. Kieselflussssäure. Deville nimmt eine Aluminiumflusssäure  $6\text{HF} \cdot \text{Al}_2\text{F}_6$  an und hält den Kryolith für das Natriumsalz derselben (l. c.). Alle obigen Verbindungen werden bei Rothglühhitze zu wasserfreiem Fluorid.

**Kaliumaluminiumfluorid**  $\text{Al}_2\text{F}_6 \cdot 6\text{KFl}$  entsteht beim Eintropfeln von Aluminiumfluorid (Thonerde in HF gelöst) in eine Lsg. von KFl, so dass letzteres im Ueberschuss ist, als gelatinöser Niederschlag.  $\text{Al}_2\text{F}_6 \cdot 4\text{KFl}$  entsteht beim Eintropfeln von Fluorkaliumlsg. in überschüssiges  $\text{Al}_2\text{F}_6$ .  $\text{Al}_2\text{F}_6 \cdot 4\text{KFl}$  entsteht bei Behandlung einer sauren Lsg. von KFl mit Thonerde.  $\text{Al}_2\text{F}_6 \cdot 6\text{KFl}$  entsteht beim Kochen des Niederschlags in der Flüss. Mit überschüssigem Thonerdehydrat entsteht ein unlös. basisches Doppelsalz, das freies Alkali enthält.

**Natriumaluminiumfluorid**  $\text{Al}_2\text{F}_6 \cdot 6\text{NaFl}$  findet sich als Kryolith und entsteht beim Behandeln von 3 Mol.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 1 Mol. Thonerde mit überschüssiger HF, Eindampfen und Schmelzen.  $\text{Al}_2\text{F}_6 \cdot 3\text{NaFl}$  findet sich als Chiolith in tetragonalen Krystallen (SG. 2,87),  $\text{Al}_2\text{F}_6 \cdot \text{HNaFl}$  als Chodneffit (SG. 2,70).

Kryolith bildet trikline Krystalle von fast würfeligem Gestalt. SG. 2,96, Härte 2,5, gibt beim Kochen mit Kalkmilch  $\text{CaFl}_2$  und Natriumaluminat; ebenso beim Glühen mit  $\text{CaCO}_3$ . Beim Erhitzen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht HF,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Dient zur Darstellung von Al, Thonerdehydrat etc.

**Ammoniumaluminiumfluorid** entsteht durch Behandeln von Thonerdehydrat mit Fluorammoniumlsg. (Berzelius). Weisses Pulver, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlös.

**Ammoniumaluminiumsesquifluorid**  $6\text{NH}_4\text{Fl} \cdot \text{Al}_2\text{F}_6$ . Durch Zusatz der Lsg. von Thonerdehydrat in HF zu einer Fluorammoniumlsg. Weisses Krystallpulver.

**Zinkaluminiumfluorid**  $\text{Al}_2\text{F}_6 \cdot \text{ZnFl}_2$  entsteht durch Verdunsten der Lsg. von Zinkoxyd und Thonerde in Flusssäure. Farblose Nadeln (Berzelius).

## Aluminium und Schwefel.

### Aluminiumsulfid.

Schwefelaluminium, Aluminiumsulfuret.

$\text{Al}_2\text{S}_3$ ; MG. 150,02; 100 Thle. enthalten 36,049 Al, 63,951 S.

**Bildung und Darstellung.** Durch Eintragen von S in geschmolzenes Al (Knapp und Ebell, D. 229. 69 und 173). Durch Leiten von S-Dampf über glühendes Al im H-Strom (Reichel, J. pr. [2] 12. 55). Fremy (A. ch. [3] 38. 322; J. pr. 59. 11) und Reichel erhitzten Thonerde in  $\text{CS}_2$ -Dampf zum Weissglühen. Durch Zusammenschmelzen von Thonerde mit  $\text{Na}_2\text{S}$ . Die Schmelze gibt beim Auslaugen mit  $\text{H}_2\text{O}$  Thonerdehydrat (Vincent, Phil. Mag. [4] 14. 127; J. 1857. 154). Durch Glühen von Thonerde mit Schwefelcalcium (Vincent, J. 1857. 154) oder mit Soda und S (Stein, J. pr. [2] 3. 43). Violi (B. 10. 293) will  $\text{Al}_2\text{S}_3$  durch Schmelzen von Aluminiumsulfat mit S erhalten haben.

**Eigenschaften.** Hellgelb, schmelzbar, beim Erstarren kryst., entwickelt mit  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{H}_2\text{S}$ , gibt mit HCl Chlorid (Curie, Ch. N. 28. 307), verbrennt an der Luft zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SO}_2$ . Stein (J. pr. [2] 3. 43) will  $\text{Al}_2\text{S}_3$  beim Verbrennen von Al in Schwefeldampf als schwarze Masse erhalten haben. Er nimmt daher zwei Modifikationen an; eine schwarze amorphe und eine kryst. gelbe.

**Schwefelaluminium-Schwefelcalcium** entsteht beim Glühen von Alaun mit Kohle in S-Dampf (Deville, J. pr. 71. 293).

**Aluminiumsulfid**  $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3$  entsteht beim Lösen von frisch gefälltem Thonerdehydrat in  $\text{H}_2\text{SO}_3$  und Verdampfen im Vakuum. G. Scutari und Manzoni (G. 14. 360) behandeln molekulare Mengen von Aluminiumsulfat und kryst. Natriumsulfit mit möglichst wenig  $\text{H}_2\text{O}$  im Wasserbade. Das Sulfit bleibt gelöst, während  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  kryst. Gummiartig, oxydirt sich an der Luft (Gougginsperg, A. 45).  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich bei  $74^\circ$  aus der Lsg. unter Entwicklung von  $\text{SO}_2$  aus. Dies basische Salz verliert bei höherer T.  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2$ , so dass schliesslich Thonerde resultirt.

**Aluminiumhyposulfat**, durch Wechselzersetzung von  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  und unterschwefelsaurem Baryum erhalten (Heeren); die Lsg. gibt beim Verdunsten unter theilweiser Zersetzung Krystalle.

### Aluminiumsulfat.

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ; MG. 341,54; 100 Thle. enthalten 15,834 Al, 28,09 S, 56,075 O oder 29,85  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 70,15  $\text{SO}_3$ .

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$  findet sich als Federalaun in Vulkanen, Solfataren und auf Alaunschiefer.

**Darstellung.** Durch Erhitzen von entwässertem Ammoniakalaun (Ch. C. 1852. 544). Durch Eintragen frisch gefällter Thonerde in siedende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von  $60^\circ$  Bé. und Verdampfen der Lsg. Man zerlegt Thon durch Kochen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und beseitigt das Fe durch Blutlaugensalz. Das wasserfreie Salz erhält man durch Erhitzen des kryst. Aus verd. Lsg. des Sulfats fällt Alk. zarte Blättchen von  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ , welches an der Luft  $8\text{H}_2\text{O}$  aufnimmt. A. Gawalowski erhält  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 17\text{H}_2\text{O}$  in Octaëdern durch Uebergiessen von frisch gefälltem Thonerdehydrat mit einer zur vollkommenen Lsg. nicht genügenden Menge von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 27\text{H}_2\text{O}$  entsteht nach P. Marguerite-Delacharlonny (C. r. 99. 800), wenn man das angefeuchtete Sulfat mit 16 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  mehrere Tage bei  $6$  bis  $8^\circ$  stehen lässt. Das Salz des Handels bildet kryst. Brocken oder alabasterartige, durchscheinende Platten (konz. Alaun) und ist oft mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und freier  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verunreinigt. Fleck fand in einigen Proben 0,77 bis 4,3%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0 bis 0,73% freie  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; die Schmelze enthielt 47 bis 47,5%  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Eigenschaften.** Kryst. in weichen, dünnen Blättchen von Perlmutterglanz. Das wasserhaltige Salz ist lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ . 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen nach Poggiale (A. ch. [3] 8. 467) bei

	wasser- freies Salz	kryst. Salz		wasser- freies Salz	kryst. Salz
$0^\circ$	31,3	86,85	$50^\circ$	52,13	201,4
$10^\circ$	33,5	95,8	$70^\circ$	66,23	348,2
$20^\circ$	36,15	107,35	$100^\circ$	89,11	1132,0

SG. und Gehalt von Aluminiumsulfatlsn. bei  $15^\circ$  (Reuss).

SG.	%	SG.	%	SG.	%	SG.	%
1,0170	1	1,0870	8	1,1467	14	1,2074	20
1,0270	2	1,0968	9	1,1574	15	1,2168	21
1,0370	3	1,1071	10	1,1668	16	1,2274	22
1,0470	4	1,1171	11	1,1770	17	1,2375	23
1,0569	5	1,1270	12	1,1876	18	1,2473	24
1,0670	6	1,1369	13	1,1971	19	1,2572	25
1,0768	7						

In Alk. unlösl., in Weingeist leichter (durch Fällung mit Alk. reinigt man das Salz). Nach Boussingault und Rammelsberg enthält es 18 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , nach P. Marguerite-Delacharlonny (C. r. 96. 844) nur 16 Mol. Nach Kaul kryst. es aus salzsaurer Lsg. in schönen Tafeln vom SG. 1,762 bei  $22^\circ$  (Favre und Valson). Luftbeständig, schmeckt säuerlich, beim Erhitzen schmilzt es zuerst im Krystallwasser, bläht sich auf und hinterlässt wasserfreies Salz als weisse, poröse, in  $\text{H}_2\text{O}$  langsam lösl. Masse, die bei Rothglut reine Thonerde hinterlässt. Nach Varrentrapp (D. 166. 443) enthält es nach einstündigem Glühen noch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Nach Schumann (A. 187. 305) erhält man nur beim Glühen im H-Strome unter Entwicklung von  $\text{SO}_2$  schwefelsäurefreie Thonerde. Das wasserfreie Salz hat nach Karsten das SG. 2,74, nach Favre und Valson 2,672 bei  $22,5^\circ$ . SG. des

Federalauns 1,6 bis 1,8, Härte 1,5 bis 2. Bei wiederholtem Eindampfen mit  $\text{HCl}$  verflüchtigt sich  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  und bei wiederholtem Glühen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wird es fast vollständig verflüchtigt.

**Anwendung.** In der Färberei als Beize und in den Papierfabriken zum Leimen des Papiers mit Harzseife.

**Basische Aluminiumsulfate** (Aluminiumhydratosulfate). Man kennt eine ganze Reihe von diesen Salzen, die sich theilweise aus Aluminiumhydroxyden durch Ersetzung der Hydroxylgruppen durch den zweibasischen Säurerest  $\text{SO}_4$ , herleiten. So entspricht dem Hydroxyd  $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_4$  das Salz  $\text{Al}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$  und dem Hydroxyd  $\text{AlO}.\text{OH}$  das Salz  $(\text{AlO})_2\text{SO}_4$ .

**Halbsaures, zweifach-basisches Salz**  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Al}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Lösen von feuchtem Thonerdehydrat in mässig konz. Lsg. des neutralen Salzes. Gummiartig, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Maus). Entsteht auch anfangs beim Fällern des neutralen Salzes mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , ist jedoch wieder lösl. P. Marguerite (C. r. 90. 1354) erhielt das Salz mit 12 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  durch vorsichtiges Erhitzen des Ammoniakalauns in Rhomboëdern, die in kaltem und heissem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. sind. Der in der Natur vorkommende Alumian (SG. 2,74) entspricht der Zusammensetzung dieses Salzes.

**Drittelsaures, dreifach-basisches Salz**  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$  oder  $(\text{AlO})_2\text{SO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Kochen der Lsg. des vorigen mit viel  $\text{H}_2\text{O}$ . Es fällt auch beim Versetzen des neutralen Salzes mit  $\text{NH}_3$  bis zur alkalischen Reaktion (Maus, Berzelius, J. pr. 39. 1). Findet sich als Aluminit (erdig, SG. 1,705).

$(\text{Al}_2\text{O}_3)_2 \cdot \text{SO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  findet sich als Felsöbanyit (SG. 2,33),  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 + 15\text{H}_2\text{O}$  als Paraluminit. W. Crum (A. 89. 174) erhält das erstere Salz durch Kochen einer Lsg. von Aluminiumacetat mit wässrigem  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Weisses Pulver, lösl. in kalter Essigsäure und Mineralsäuren.

$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 + 30\text{H}_2\text{O}$  erhielt Rammelsberg bei längerem Stehen einer ges. Lsg. von Thonerdehydrat in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (P. A. 43. 583).

$5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + 20\text{H}_2\text{O}$  erhält man nach Debray (Bl. [2] 7. 9) durch Kochen einer überschüssigen Lsg. des neutralen Salzes mit Zn in einer Platinschale als körnigen Niederschlag.

$8\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SO}_3 + 25\text{H}_2\text{O}$  (nach Debray  $4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + 36\text{H}_2\text{O}$ ) erhielt Löwe (J. pr. 79. 428) in ähnlicher Weise.

$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$  erhielt Athanasesco (C. r. 103. 271) durch Erhitzen einer 3%igen Lsg. des neutralen Salzes auf  $250^\circ$  in Rhomboëdern.

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  erhielt Bötttinger (A. 244. 224) durch Erhitzen des neutralen Salzes mit  $\text{NaCl}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  auf 130 bis  $140^\circ$ . Pickering (Ch. N. 45. 121, 133, 146) hält die basischen Sulfate für Gemenge.

$\text{Pb}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_5 + 20\text{H}_2\text{O}$  hat G. H. Bailey (Journ. Soc. Chem. Ind. 6. 415) in durchsichtigen Krystallen erhalten.

## Alaune.

Schwefelsaure Thonerde bildet mit Kaliumsulfat den Alaun  $K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O$  oder  $KAl(SO_4)_2 + 12H_2O$ . Diesem Doppelsalz entsprechen viele ähnliche Salze, bei denen  $Al_2(SO_4)_3$  durch Eisenoxyd-, Chromoxyd-, Manganoxysulfat oder  $K_2SO_4$  durch Natrium-, Lithium-, Ammonium-, Rubidium-, Cäsium-, Thalliumsulfat ersetzt ist. Zu den Alaunen rechnet man auch die Doppelsalze, welche anstatt  $H_2SO_4$  Selen-säure enthalten. Alle Alaune krystallisiren in Octäedern.

**Kalialuminiumsulfat**, Kalialaun  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O$ ; MG. 946,46; 100 Thle. enthalten 18,38  $K_2SO_4$ , 36,07  $Al_2(SO_4)_3$ , 45,55  $H_2O$  oder 9,96  $K_2O$ , 10,76  $Al_2O_3$ , 33,73  $SO_3$ , 45,55  $H_2O$ .

**Geschichtliches.** Wahrscheinlich ist der Alaun zuerst im Morgenlande hergestellt worden. Geber erwähnt einen Eisenalaun von Roccha, den er durch Umkrystallisiren reinigte. Die abendländischen Alchemisten bezeichneten das Salz zum Unterschiede von den Vitriolen als „alumen de rocca“. Die Franzosen nannten ihn alun de roche. Im 13. Jahrh. bestand eine Alaunsiederei in Smyrna, wo der Alaun durch Rösten von Alaunfels, Auslaugen und Kryst. gewonnen wurde. Im 15. Jahrh. entstanden auf der Insel Ischia Alaunwerke und bei Tolfa im Kirchenstaat (römischer Alaun). Agricola und Libavius beschreiben schon die Verwendung von Alaunschiefer und Alaunerde, welche Erze man röstete oder verwittern liess und auslaugte. Die Laugen wurden, um den vorhandenen Vitriol abzuschneiden, mit gefaultem Urin oder Pottasche verwendet und Hoffmann (1722) hielt diesen Zusatz für nothwendig, um die Rohlauge zum Krystallisiren zu bringen. Bergmann und Scheele wussten, dass der Alaun Kali enthält, hielten es jedoch für eine Verunreinigung. Marggraf und Lavoisier erkannten zuerst, dass der Alaun ein Doppelsalz sei. Chaptal und Vauquelin (1797) bewiesen dies später und zeigten auch, dass K durch  $NH_4$  vertreten werden könne.

**Vorkommen.** Kalialaun findet sich in vulkanischen Gegenden, wo Dämpfe von  $SO_2$  und  $H_2SO_4$  auf Thonerde und Kali enthaltende Gesteine einwirken (Solfatara bei Neapel, Puzzuolo auf den Inseln Volcano und Milo). Für die Darstellung des Alauns kommen in Betracht Alunit (Alaunstein, basischer Alaun), nach Mitscherlich (J. pr. 83. 455)  $K_2SO_4 \cdot 3(AlO)_2SO_4 + 6H_2O$  oder  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 + 2Al_2H_6O_6$  zu Tolfa bei Civita vecchia, bei Muzsai in Ungarn, meist Gänge im Trachyt bildend, Alaunschiefer und Alaunerde, Gemenge von Aluminiumsilikaten, Schwefeleisen und organischen, bituminösen Substanzen. Der Schiefer kommt in Skandinavien, im Harze, Thüringen, Schlesien, am Niederrhein, Vogesen, in Schottland und am Ural vor; die Alaunerde bei Freienwalde, Muskau, Düben, Bornstädt etc. Ueber die Entstehung von Alaunerde in der Natur siehe Müller (J. pr. 59. 257).

**Gewinnung.** Alaunstein wird in Oefen geröstet, mit  $H_2O$  befeuchtet und monatelang der Verwitterung preisgegeben. Das Produkt wird dann mit heissem  $H_2O$  ausgezogen, die Lauge konz. und

zur Kryst. gebracht (römischer Alaun). Durch eisenoxydhaltigen Schlamm röthlich gefärbte Krystalle (oft nachgeahmt durch gewöhnlichen, mit Ziegelmehl gefärbten Alaun). Enthält oft Spuren von basischem Alaun, welcher beim Krystallisiren die Würfelform veranlasst.

Alaunerde und Alaunschiefer lässt man verwittern, bei grösserer Dichtigkeit der Erze werden sie geröstet. Der Schwefelkies geht beim Verwittern in Eisenvitriol und freie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  über (Mitscherlich und Otto). Durch weitere Oxydation bildet sich basisches und neutrales Eisenoxydsulfat und abermals freie  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Das neutrale Oxydsulfat wirkt mit der freien  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf den Thon ein und bildet neutrales Thonerdesulfat neben basischem Eisensalz. Kalk- und magnesiareiche Erze sind zu vermeiden, da sie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entziehen.

Der Verwitterungsprozess dauert ein Jahr und länger. Beim Röstprozess entsteht aus dem Schwefelkies ( $\text{FeS}_2$ )  $\text{SO}_2$  und Eisenvitriol.  $\text{SO}_2$  bildet weiter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , welche die Thonsubstanz durchdringt und Thonerdesulfat und Eisenvitriol liefert. Bei Rothglut entsteht schliesslich basisches Eisenoxydsalz und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , welche abermals Thonerdesulfat bildet. Die verwitterte oder geröstete Masse wird mit  $\text{H}_2\text{O}$  ausgelaugt, die Lauge eingedampft, wobei sich Eisenvitriol und basische Eisensalze ausscheiden, und dann unter beständigem Umrühren oder Umschütteln mit einem Kaliumsalz  $\text{KCl}$  oder  $\text{K}_2\text{SO}_4$  versetzt. Hat man reines, schwefelsaures Aluminium in der Lsg., so benutzt man  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , da durch dieses alles Aluminiumsulfat in Alaun übergeführt wird. Bei Verunreinigungen durch Eisenoxyd-, Eisenoxydul-, Magnesiumsulfat setzt man  $\text{KCl}$  hinzu, welches auf Kosten der Verunreinigungen in Sulfat verwandelt wird, so dass die Umsetzung ebenfalls eine vollständige ist. Soll bei grossem Eisengehalte der Alaunerde  $\text{FeSO}_4$  als Nebenprodukt gewonnen werden, so nimmt man ein Gemenge von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und etwas  $\text{KCl}$ . Das gefällte Alaunkrystallmehl wird mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und schliesslich umkryst.

Aus Thon und Schwefelsäure. Spence (D. 166. 360; B. 1869. 506) zieht rohe Schiefer zunächst mit verd.  $\text{HCl}$  aus, um sie vom Fe zu befreien, röstet und zerkleinert sie und erh. sie in Bleipfannen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vom SG. 1,375 zwei bis drei Tage lang auf  $170^\circ$ . Aehnlich lässt sich Thon, Bauxit, Feldspath, Kryolith auf Aluminiumsulfat verarbeiten. Pfeifenthon und Porzellanerde werden gewöhnlich vorher gebrannt und dann mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  behandelt (J. pr. 59. 257). Mohr und Claude (Polyt. Centrbl. 1852. 1340), Gossage (ibid. 1852. 1484) schliessen Thon (Feldspath) mit Pottasche auf, brennen die breiige Masse schwach und behandeln mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Richardson (Z. 1862. 310) und L. de Laminne (ibid. 1864. 270) zersetzen den Alaunschiefer durch  $\text{SO}_2$  (aus dem Röstprozess schwefelhaltiger Erze gewonnen). Durch Stehen der Laugen an der Luft wird Sulfat gebildet. Clemm benutzt zur Darstellung von Alaun Stassfurter Salze. Er löst, Schiefer- oder Bauxitthonerde in  $\text{HCl}$  und setzt Schönit ( $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ ) und Kieserit ( $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) hinzu. Es entsteht  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  und  $\text{MgCl}_2$ , welches leicht durch Kryst. zu trennen ist.

Hochofenschlacken zersetzt Crossley (Ch. N. 20. 55) mit  $\text{HCl}$  und fällt die Thonerde durch  $\text{CaCO}_3$ .

Eigenschaften. Kryst. mit 24 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in regelmässigen durchsichtigen Octaëdern mit Andeutung von Würfelflächen. Es treten



auch verzerrte Octaëder auf, welche dann flach, tafelartig erscheinen. Unter gewissen Umständen kryst. er in Würfeln (s. basischer Alaun). Lösl. in  $H_2O$ , die Lsg. schmeckt süßlich zusammenziehend, reagirt stark sauer. 100 Thle.  $H_2O$  lösen nach Poggiale an Alaun:

	kryst.	wasserfrei		kryst.	wasserfrei
bei 0°	3,9	2,1	bei 60°	66,6	26,7
" 10°	9,5	5,0	" 70°	90,7	35,1
" 20°	15,1	7,7	" 80°	134,5	45,7
" 30°	22,0	11,0	" 90°	209,3	58,6
" 40°	31,0	14,9	" 100°	357,5	74,5
" 50°	44,1	20,1			

Nach Brandis lösen 100  $H_2O$  bei 12,5° = 17,5; bei 37,5° = 45,5; bei 50° = 50; bei 62,5° = 250; bei 70° = 1000; bei 87,5° = 1666 Thle. kryst. Alaun. Siede-T. der gesättigten Lsg. nach Mulder 111,9°.

Gehalt der Lsgn. . . 1 2 3 4 5 6%  
 SG. bei 17,5° . . 1,0065 1,0110 1,0166 1,0218 1,0269 1,0320

Gehalt der Lsgn. und SG. bei 17,5° nach Gerlach.

SG.	$K_2Al_2(SO_4)_4$	$K_2Al_2(SO_4)_4$ + 24 $H_2O$	SG.	$K_2Al_2(SO_4)_4$	$K_2Al_2(SO_4)_4$ + 24 $H_2O$
	%	%		%	%
1,0205	2,1792	4	1,0635	6,5379	12
1,0415	4,3548	8	1,0690	7,0824	18

In Alk. unlösl. Bei längerem Liegen an der Luft verwittert Alaun, indem durch Aufnahme von  $NH_3$  aus der Luft basischer Alaun entsteht. Ueber  $H_2SO_4$  verliert Alaun 18 Mol.  $H_2O$ . Schmilzt bei 92,5° im Krystallwasser und verliert dabei  $H_2O$ . Bei 100° verliert er langsam sein  $H_2O$ , schneller in einem Strome trockener Luft (Kraut, B. 1875. 1630; 1877. 456). SG. 1,724 (Kopp), das des vorsichtig entwässerten Alauns nach O. Pettersson 2,689. Ueber 180° erh. zersetzt er sich; bei starkem Glühen zerfällt er in  $SO_2$ , O,  $Al_2O_3$  und  $K_2SO_4$ . Mit reduzierenden Substanzen wie Zucker, Kienruss etc. geglüht liefert er eine an der Luft entzündbare Masse (Alaunpyrophor). Salm Horstmar (J. pr. 52. 319) erhielt durch Schmelzen von Thonerde mit saurem  $K_2SO_4$  und Auslaugen der Schmelze kleine, sechsseitige Krystalle von wasserfreiem Alaun. Der geglühte oder gebrannte Alaun (Alumen ustum) bildet eine weisse, lockere Masse, welche sich sehr langsam in  $H_2O$  löst.

Neutraler und basischer Alaun. Versetzt man eine Lsg. von Alaun nach und nach mit KOH oder  $NH_3$ , so löst sich der anfangs entstandene Niederschlag wieder auf. Ebenso wirken kohlensaure Alkalien unter Entweichen von  $CO_2$ . Die entstandene Lsg. nennt man eine Lsg. von neutralem Alaun, obwohl sie basischen Alaun  $K_2SO_4 \cdot Al_2O(SO_4)_3$  enthält. Beim Erhitzen scheidet sich unlösl., noch basischerer Alaun  $(AlO)_2SO_4$  aus, der mit 6  $H_2O$  kryst. (unlösl. Alaun).

Er entsteht auch beim Kochen von Alaun mit Thonerdehydrat, findet sich als Alaunstein und liefert nach schwachem Glühen beim Auslaugen mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewöhnlichen Alaun und unlösl. Thonerde. Nach Mitscherlich (J. pr. 83. 474) hat der Löwigit ähnliche Zusammensetzung ( $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ ). Aus Lsgn., die basischen Alaun enthalten, kryst. dieser in Würfeln (kubischer Alaun), (Kopp, A. 94. 122; v. Hauer, J. 1865. 181; Pelouze, Frémy, Peligot, D'Arcet, Löwel, J. pr. 59. 152). Die Würfel entstehen jedoch nur bei niederen T., über  $45^\circ$  bilden sich Octaëder. Pelouze und Frémy fügen einer Alaunlsg. von 40 bis  $45^\circ$   $\text{K}_2\text{CO}_3$  bis zum bleibenden Niederschlage zu, filtr. und lassen in gelinder Wärme kryst. Die Würfel sind meist trübe, was jedoch nicht von ausgeschiedenem, unlösl. basischem Alaun herrührt (Kopp l. c.). Nach Polis (B. 1880. 360) erhält man durchsichtige Würfel, wenn man der Alaunlsg. Soda hinzufügt.

**Anwendung.** Alaun dient zur Herstellung von Farben und Farblacken, zu Beizen in der Färberei, ein Gemisch von Alaun und Kochsalz wird zum Weissgerben verwandt. Zur Reinigung von Trinkwasser und zum Leimen von Papier. Zum Färben von Goldwaaren. Als feuerfester Ueberzug von Holz und Gespinnsten, kräftiges Erhärtungsmittel für Gips. Arzneimittel.

**Natriumaluminiumsulfat**, Natronalaun  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 24\text{H}_2\text{O}$ . MG. 914,39; 100 Thle. enthalten 37,3  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , 15,5  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 47,2  $\text{H}_2\text{O}$ . Kryst. bei freiwilligem Verdunsten gemischter konz. Lsgn. von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , oder beim Ueberschichten des Gemisches mit starkem Weingeist. Findet sich als Mendozit. 1 Thl. Alaun bei  $13^\circ$  in 2,14 Thln., bei 100 in 1 Thl.  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. (Zellner, Schw. 36. 183). SG. 1,699 bei  $18^\circ$  (Pettersson). Verwittert an trockener Luft und verliert zwischen  $40$  und  $50^\circ$  alles  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Rubidiumaluminiumsulfat**, Rubidiumalaun  $\text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 24\text{H}_2\text{O}$ . SG. 1,89 bei  $20^\circ$ , wasserfrei 2,792. Wlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ . 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen 2,27 Thle. bei  $17^\circ$ . Redtenbacher (J. 1865. 704; J. pr. 94. 442) gründet auf der verschiedenen Lösl. des Kalium-, Rubidium- und Cäsiumalauns die Trennung der drei Metalle.

**Cäsiumaluminiumsulfat**, Cäsiumalaun  $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 24\text{H}_2\text{O}$ . SG. 1,998 bei  $19^\circ$  (Pettersson), wlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ . 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $17^\circ$  lösen 0,619 Thle. Alaun.

**Ammoniumaluminiumsulfat**, Ammoniakalaun  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 24\text{H}_2\text{O}$ . MG. 904,42; 100 Thle. enthalten 14,57  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 37,75  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , 47,68  $\text{H}_2\text{O}$ .

Wird durch Mischen heisser Lsgn. von Aluminiumsulfat und Ammoniumsulfat dargestellt. Kryst. beim Erkalten. Kalte Lsgn. liefern nur Krystallmehl. Man verarbeitet Alaunerde, Alaunschiefer, Thon etc. wie auf Kalialaun und fällt mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (Fleck, D. 166. 360; Heeren, Pol. Centrbl. 1852. 1267).

Durchsichtige, farblose Octaëder. Verliert beim Erhitzen  $\text{H}_2\text{O}$  und hinterlässt geglüht reine Thonerde. Nach Poggiale lösen 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$ :

	krystallisierten Alaun	wasserfreien Alaun		krystallisierten Alaun	wasserfreien Alaun
bei 0°	5,2 Thle.	2,6 Thle.	bei 60°	51,3 Thle.	21,1 Thle.
„ 10°	9,1 „	4,5 „	„ 70°	72,0 „	26,9 „
„ 20°	13,6 „	6,5 „	„ 80°	103,0 „	35,2 „
„ 30°	19,3 „	9,0 „	„ 90°	187,8 „	50,3 „
„ 40°	27,3 „	12,3 „	„ 100°	422,0 „	70,8 „
„ 50°	36,5 „	15,9 „			

Nach Mulder (Scheidekund. Verhandl. 1864. 91) lösen 100 Thle.  $H_2O$  bei 0° 2,9 Thle., bei 110,6° (Siede-T. der ges. Lsg.) 207,7 Thle., nach Pohl (J. pr. 56. 217) bei 17,5° 8,74 Thle. des wasserfreien Alauns.

Gehalt der Lsgn.	1	2	3	4	5	6%
SG. . . . .	1,0060	1,0109	1,0156	1,0200	1,0255	1,0305

SG. 1,631. Die wässerige Lsg. reagirt stark sauer, durch Zusatz von Alkali oder kohlensaurem Alkali erhält man neutralen und basischen Alaun  $[(NH_4)_2SO_4 \cdot 3(AlO_2)SO_4 + 9H_2O]$  (Gmelin, vergl. Riffault, A. ch. 16. 359). Kryst. auch in Würfeln (Stolba, J. pr. 93. 117).

**Magnesiumaluminiumsulfat**  $MgSO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 + 25H_2O$ . Kryst. aus dem mit  $H_2SO_4$  angesäuerten Gemisch beider Salzlösgn. nicht regulär. Der Faseralaun aus Südafrika (Bosjemansfluss) ist wohl dasselbe Salz. Apjohn und Kane fanden darin 25 Mol.  $H_2O$ . Pikraluminit ist nach Stromeyer  $2MgSO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 + 28H_2O$ . Klauer beschreibt  $3MgSO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 + 36H_2O$ .

**Zinkaluminiumsulfat**, Zinkalaun  $ZnSO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O$ . Von Kane (A. ch. 72. 290) durch Verdunsten der gemischten Lsgn. erhalten.

**Kupferaluminiumsulfat**  $2CuO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 21H_2O$  findet sich als Cyanotrichit in smalteblauen Krystallen.

**Silberaluminiumsulfat**, Silberalaun  $Al_2(SO_4)_3 \cdot Ag_2SO_4 + 24H_2O$ . Nach Church und Northcote (Ch. N. 9. 155) durch Erhitzen von  $Ag_2SO_4$  und  $Al_2(SO_4)_3$  mit etwas  $H_2O$  im zugeschmolzenen Rohre bis zur Lsg. des  $Ag_2SO_4$  erhalten; Octaëder, durch  $H_2O$  zersetzbar.

## Aluminium und Stickstoff.

**Aluminiumnitrid**  $Al_2N_3$ ; MG. 82,10; 100 Thle. enthalten 65,871 Al, 34,129 N. Bildet sich beim starken Glühen von Al in N (Briegleb und Geuther, Soc. 1876. 349; A. 186. 155). Mallet (A. 186. 155) erhielt es durch Erhitzen von Al und trockenem  $Na_2CO_3$  im Kohlen- oder Kalktiegel unter Mitwirkung des N der heissen Ofenluft.

Kleine, gelbe Krystalle oder amorph; die Krystalle sind weicher als Glas, werden an feuchter Luft schwefelgelb und zerfallen unter Entwicklung von  $NH_3$ . Verbrennt, an der Luft erh., langsam zu  $Al_2O_3$ . Säuren und kaustische Alkalien wirken rasch zersetzend.

**Aluminiumnitrat**  $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_6 + 18\text{H}_2\text{O}$ . Beim Verdampfen einer sauren Lsg. von Thonerdehydrat in  $\text{HNO}_3$  erhalten. Schiefe rhombische, breite Prismen, beim Abdampfen meist gummiartig, sehr zerfliesslich, llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk. und  $\text{HNO}_3$ , S. ca.  $70^\circ$ , gibt mit Natriumbikarbonat gemischt eine bedeutende Kälte (Ordway, Ph. C. 1850. 282), beim Erhitzen auf dem Wasserbad basisches Salz, bei  $140^\circ$  Aluminiumhydroxyd. Die wässrige Lsg. löst Thonerde unter Bildung von basischen Salzen. Ordway (Sill. Am. [2] 29. 203) beschreibt  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{N}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$ ; Ditte  $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , kleine, weisse Nadeln.

Eine Lsg. von Aluminiumnitrat, aus Alaun und Bleinitrat dargestellt, dient in der Färberei als Beize.

## Aluminium und Phosphor.

**Aluminiumphosphid.** Soll beim Erhitzen von Al in Phosphordampf oder  $\text{PH}_3$  unter Feuererscheinung entstehen. Schwarzgraues Pulver, nimmt unter dem Polirstahl Metallglanz an, gibt mit  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{PH}_3$  (Wöhler).

**Aluminiumphosphit.** Durch Fällern von neutralem Aluminiumsalz mit Ammoniumphosphit (H. Rose, P. A. 9. 39; A. P. [3] 5. 125).

**Aluminiumhypophosphit.** Man löst frisch gefälltes Thonerdehydrat in phosphoriger Säure und verdampft im Vacuo. Dicker Schleim, trocknet zu einer glänzenden, gummiähnlichen Masse (H. Rose l. c. 12. 86).

**Aluminiumorthophosphate.**  $\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2$  entsteht beim Fällern einer neutralen Aluminiumsalzlsg. mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  so lange noch ein Niederschlag entsteht, und nachherigem Glühern (Rammelsberg, J. pr. 89. 116; Wittstein und Millot, C. r. 82. 89; P. A. 64. 407). Ludwig nimmt die Formel  $8\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{P}_2\text{O}_5$  an (Ph. Centrbl. 1850. 110), P. Schweitzer (B. 3. 310)  $4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 58\text{H}_2\text{O}$ . A. de Schulten (C. r. 98. 1583) erhielt  $\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2$  wasserfrei durch Erhitzen von wässrigem Natriumaluminat mit überschüssiger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  im zugeschmolzenen Rohre auf  $250^\circ$ . Hexagonale Prismen, SG. 2,59, in Weissglut unschmelzbar, wird von konz. HCl oder  $\text{HNO}_3$  nicht, von heisser konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  schwer angegriffen, von schmelzendem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  leicht. Rammelsberg's Niederschlag ist getrocknet ein lockeres weisses Pulver, mit 6 bis 9 Mol., nach Wittstein 8 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Hautefeuille und Margottet (C. r. 106. 135) erhielten durch Erhitzen einer Lsg. von Thonerdehydrat in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  auf  $100^\circ$   $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 + 6\text{H}_2\text{O}$  in farblosen Prismen, auf 150 bis  $200^\circ$  erh.  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 + 4\text{H}_2\text{O}$  in langen Nadeln, über  $200^\circ$   $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$  in regulären Tetraëdern.

**Basisches Aluminiumphosphat.** Aus der Lsg. von noch feuchtem  $\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2$  in verd. HCl fällt  $\text{NH}_3$ , gelatinöses  $4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ , welches lufttrocken 18 Mol., bei  $100^\circ$  getrocknet 15 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  enthält und beim Glühern wasserfrei wird. Ludwig hält den Niederschlag für  $\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2$ . Wittstein beschreibt  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ . Munroe (A. 159. 278) erhielt dasselbe Salz mit 8  $\text{H}_2\text{O}$  durch Fällern von Kaliumalaun mit überschüssigem Natriumphosphat. Fuchs beschreibt  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 + 8$

oder  $12\text{H}_2\text{O}$ , Millot (Bl. [2] 22. 244; 26. 267)  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 + 16\text{H}_2\text{O}$ , welches beim Behandeln mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 + 8\text{H}_2\text{O}$  liefern soll.

Alle diese Phosphate schmelzen bei hoher T. zu einer porzellanartigen Masse, werden in feuchtem Zustande von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  gelöst unter Bildung von saurem Salze, welches zu farblosem Glase schmilzt. Essigsäure löst nur in der Kälte, in der Wärme scheidet sich Aluminiumphosphat aus.  $\text{NaOH}$  und  $\text{KOH}$  lösen feuchtes Aluminiumphosphat,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  scheidet es wieder aus. In  $\text{NH}_3$  auch lösl. Zusatz von Kaliumsalz zur schwefelsauren Lsg. liefert Alaun (anal. Thonerde). Weinsäure verhindert die Fällung von Aluminiumphosphat durch  $\text{NH}_3$ . Aus alkalischer Lsg. von Aluminiumphosphat fällt Natriumsilikat beim Kochen Natrium- bzw. Kaliumaluminiumsilikat, in der Flüss. bleibt Alkali-phosphat.

Aluminiumphosphate finden sich zahlreich in der Natur: Kallait  $2\text{Al}_2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  mit wenig Cu und Fe, mikrokristallinisch (himmelblau Türkis); Wavellit  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , rhombisch; Variscit  $\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  mit Mg, etwas Fe und Cr, rhombisch; Fischerit  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  mit etwas Fe und Cu, rhombisch, Peganit  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit wenig Cu und Fe, rhombisch. Mit Calciumphosphat, Magnesia, Eisenoxyd, Fluoriden und Sulfaten findet sich Aluminiumphosphat in vielen anderen Mineralien.

**Lithiumaluminiumorthophosphat**  $4\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{PO}_4)_2 + 30\text{H}_2\text{O}$ . Frisch gefälltes Aluminiumphosphat in Alkalilauge gelöst wird durch Chlorlithium gefällt; in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., in Säuren lösl. Pulver.

**Aluminiumpyrophosphat** wird aus neutraler Aluminiumsalzlsg. durch Natriumpyrophosphat gefällt, ist nach Schwarzenberg lufttrocken  $\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ , gegläht  $\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  (Rose, P. A. 76. 16; Wittstein, Repert. 63. 224).

Lösl. in starken Säuren, nicht in Essigsäure, lösl. in  $\text{NaOH}$ , in  $\text{NH}_3$  und  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , im letzteren Falle entsteht ein lösl. Doppelsalz.

**Natriumaluminiumpyrophosphat** (Schwarzenberg, A. 65. 147; Persoz, ibid. 163).

**Aluminiummetaphosphat**  $\text{Al}_2(\text{PO}_3)_6$  entsteht beim Verdampfen einer Lsg. von Thonerde in überschüssiger verd.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und Erhitzen des Rückstandes auf  $316^\circ$  (Madrell, A. 61. 59). Beim Zusammenschmelzen von Thonerde mit Metaphosphorsäure und etwas Silberphosphat (Hautefeuille und Margottet, C. r. 96. 849, 1142).

Nach Madrell ein weisses Pulver, nach Hautefeuille und Margottet farblose, durchsichtige, reguläre Krystalle (Würfel mit Octaëder).

$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ag}_2\text{O} \cdot 4\text{P}_2\text{O}_5$  wird nach Hautefeuille und Margottet durch Schmelzen von 2 Thln. Thonerde mit einer Mischung von 4,6 Thln.  $\text{HPO}_3$  und 8 Thln. Silberorthophosphat erhalten. Auch durch Behandeln von Aluminiumphosphat mit dem dreifachen Gewichte Silberphosphat. Durchsichtige, stark doppelt brechende, rhombische Prismen.

## Aluminium und Arsen.

**Aluminiumarsenat**  $\text{Al}_2(\text{AsO}_4)_3$ . Nach Coloriano (C. r. 103. 273) aus neutralem Natriumarseniat und  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  bei  $200^\circ$  erhalten.

## Aluminium und Antimon.

**Aluminiumantimoniat.** Durch Wechselzersetzung als weisser, voluminöser Niederschlag erhalten.

## Aluminium und Kohlenstoff.

**Aluminiumkarburet.** Deville nimmt eine Verbindung des Al mit C an (A. ch. [3] 43. 15), nach Mallet existirt dieselbe nicht (A. 186. 155).

**Aluminiumcyanid** ist nicht bekannt. Das Hydroxyd löst sich nicht in HCN und auch durch wechselseitige Zersetzung konnte keine Verbindung hergestellt werden (Fresenius und Haidlen, A. 43. 129).

**Aluminiumrhodanid**, Aluminiumsulfoeyanid, Aluminiumthiocyanat,  $\text{Al}_2(\text{CNS})_6$ . Aluminiumhydroxyd löst sich in Schwefelcyanwasserstoffsäure, die Lsg. zersetzt sich beim Abdampfen. Entsteht auch aus Aluminiumsulfat mit Baryum- oder Calciumrhodanid. Ist die Lsg. durch Eisenoxydgehalt roth gefärbt, so verschwindet die Färbung durch Erhitzen, indem das Oxyd zu Oxydul reduzirt wird. Hierauf beruht die Anwendung des Rhodanids als Beize beim Alizarindruck. Vortheilhaftere Beizen als das Rhodanid sind basische Rhodanide, die aus mit Kreide abgestumpftem Alaun oder Aluminiumsulfat erhalten werden. Liechti und Suida (Mitth. d. Gewerbemuseums in Wien 1883. 3) stellten Lsgn. von stets steigender Basicität bis  $\text{Al}(\text{CNS})_2(\text{OH})_4$  dar. Die Lsgn. trüben sich beim Erhitzen um so stärker, je basischer sie sind.

**Aluminiumkarbonat.**  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2$  fällt Parkman (Ph. Centrbl. 1850. 282) aus einer durch Eis gekühlten Lsg. von Alaun mit einer ebenfalls gekühlten Lsg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und wäscht den Niederschlag mit kohlensäurehaltigem Eiswasser. Muspratt und Wallace erhielten Niederschläge  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2$ ; Langlois  $8\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CO}_2$ . Bley fand in den Niederschlägen 5,3 bis 11,4%  $\text{CO}_2$ . Nach H. Rose (A. 72. 120) enthält der durch  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  in Alaunlsg. hervorgebrachte Niederschlag eine Verbindung von Thonerdehydrat mit Ammoniumbikarbonat (Bley, J. pr. 39. 1). Nach Urbain und Reboul (J. de pharm. et chim. [4] 30. 340) ist der Niederschlag  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , was von M. Barth (A. 202. 372) nicht bestätigt wird.

**Kaliumaluminiumkarbonat**  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  (bei  $90^\circ$  getrocknet) entsteht beim Einleiten von  $\text{CO}_2$  in eine Lsg. von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  unter gleichzeitigem Einfließen von Natronaluminat oder aus Kaliumaluminat mit Natriumbikarbonat.

**Natriumaluminiumkarbonat**  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CO}_2$  wird durch Füllen

von kochender Alaunlsg. mit überschüssigem Natriumsesquikarbonat und weiteres Kochen erhalten (H. Bley, J. pr. 39. 22). Flockiger Niederschlag.

**Ammoniumaluminiumkarbonat**  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{NH}_4(\text{AlO})\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  wird durch Fällen von  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  mit überschüssigem Ammoniumkarbonat, Kochen und Auswaschen des Niederschlages mit  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten. Voluminöser Niederschlag (H. Rose, P. A. 91. 460).

## Aluminium und Silicium.

**Aluminiumsilicium** ist im käuflichen Al enthalten.

**Aluminiumsilikat**  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  wird wasserhaltig aus heisser verd. Lsg. von  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  durch neutrales Natriumsilikat gefällt. Von Ammon (J. 1862. 141).  $\text{Na}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_4$  wird gefällt, wenn man die Lsg. von  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  zu der Lsg. des  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  hinzufügt, so dass letzteres im Ueberschusse ist.

$2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 (\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$  entsteht beim Versetzen einer mit NaOH alkalisch gemachten, siedenden Lsg. von Natriumsilikat mit Thonerdehydrat; Anfangs löst sich letzteres, dann scheidet sich das Doppelsilikat als dichtes, weisses Pulver aus; wahrscheinlich im Ultramarin enthalten. Dasselbe oder ein ähnliches Doppelsilikat entsteht beim Eintragen von hydratischer  $\text{SiO}_2$  in eine alkalische Lsg. von Natriumaluminat; nach Gorgen (C. r. 102. 1108 und 1164; A. ch. [7] 10. 145) entsteht hierbei  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{R}_2\text{O}$ , mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei Kirschrothglut  $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{O}$  (doppelt brechende Prismen), bei heller Rothglut  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{O}$ . Durch Erhitzen gleicher Mol. Kaolin und Soda auf die T. des Ultramarinofens entsteht nach P. Silber (B. 1881. 941) ebenfalls  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Durch Erhitzen dieses Silikates mit überschüssiger konz. Silberlsg. unter Druck entsteht  $\text{Na}_4\text{Ag}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}$ ; durch weiteres Behandeln mit Silberlsg. entsteht  $\text{Ag}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$  als kanariengelbes Pulver. Durch andauerndes Behandeln mit NaCl kann man wieder alles Ag als AgCl ausscheiden.

Beim Verdampfen eines natürlichen Aluminiumsilikates oder eines Doppelsilikates von diesem und Alkalisilikat mit konz. Natronlauge und Behandeln des Rückstandes mit  $\text{H}_2\text{O}$  löst sich Natriumsilikat oder Natriumaluminat und es bleibt nach Deville stets  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{Na}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_4) + \text{H}_2\text{O}_3$  zurück. Aus Sodalauge fällt  $\text{CO}_2$  weisses, pulveriges  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ .

**Natürlich vorkommende Silikate.** Disthen (Cyanit)  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , ein Salz der Orthokieselsäure  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , in welcher 3 At. H durch 1 At. Al, das vierte durch AlO ersetzt ist. Triklone Prismen, SG. 3,48 bis 3,68, Härte 5 bis 7. Gleiche Zusammensetzung haben: Andalusit, rhombische Säulen, SG. 3,10 bis 3,17, Härte 7 bis 7,5 und Sillimanit, rhombisch, SG. 3,23 bis 3,24, Härte 6 bis 7. Topas, nach Rammelsberg  $5\text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{Al}_2\text{SiF}_{10}$ , rhombische, wasserhelle, meist aber wein- oder honiggelb gefärbte Säulen. SG. 3,514 bis 3,567, Härte 8. Staurolith  $3(\text{MgFe})\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{H}_2\text{O}$ , rhombisch, SG. 3,34 bis 3,77, Härte 7 bis 7,5.

Sehr gross ist die Zahl der natürlichen Doppelsilikate, welche

Aluminiumsilikat mit anderen Silikaten bildet. In denselben ist sehr häufig  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch das isomorphe  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vertreten und ebenso häufig vertreten darin einander die isomorphen Basen RO. Eine der wichtigsten Gruppen ist die

**Feldspathgruppe.** Monokliner Feldspath, Orthoklas, Kalifeldspath  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ . Gewöhnlich fleischfarben, durchscheinend, auch grau mit Perlmutterglanz. Gemengtheil des Granits und Gneiss. Als Adular, farblos, durchsichtig, stark glänzend, SG. 2,558 (St. Gotthard). In vulkanischen Gebirgsarten, wie Trachyt und Klingstein, als glasiger Feldspath (Sanidin). Durch Zersetzung und Verwitterung des Orthoklas entsteht der Thon.

Trikline Feldspathe, Plagioklase, Klinoklase. a) Mikroklin, Zusammensetzung wie Orthoklas. Hierher gehören die grünen Amazonensteine. SG. 2,540. b) Albit, Natronfeldspath  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ . Farblos, weiss oder wasserhell. SG. 2,59 bis 2,64, Härte 6 bis 6,5. c) Anorthit, Kalkfeldspath  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . In vulkanischen Gesteinen, auch in Meteoriten vorkommend. SG. 2,67 bis 2,76, Härte 6.

Gemische von obigen Feldspäthen bilden: der Oligoklas, Natronkalkfeldspath  $2(\text{CaNa}_2)\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$ . Triklin, in kryst. Schiefern und im vulkanischen Gebirge. SG. 2,60, Härte 6. Auch etwas K enthaltend. Labradorit (Kalkfeldspath)  $\text{Na}_2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ . Triklin. Schwarzgrün, farbenspielend. SG. 2,68 bis 2,74, Härte 6. Andesin  $\text{Na}_2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ , triklin, in vulkanischen Gegenden der Anden. SG. 2,67 bis 2,69.

Die **Glimmer** sind Doppelsilikate der Alkalien und Magnesia und der Thonerde und Eisenoxyd. Man unterscheidet: Kaliglimmer (Muskovit), Magnesiaglimmer (Phlogopit), Lithionglimmer (Lepidolith). Die Zusammensetzung einer Anzahl namentlich eisenfreier Kaliglimmer ist nach Rammelsberg  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (Salze der Orthokieselsäure), wobei stets ein Theil des K durch Mg, Mn oder Fe ersetzt ist. Einige Glimmer entsprechen auch der Formel  $\text{K}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{15}$ . Der Lithionglimmer enthält auch Fl (Tschermak).

Das Kaliumaluminiumsalz der gewöhnlichen Kieselsäure  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  ist im Leucit  $\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  (in der Lava des Vesuvs) enthalten. Das entsprechende Natriumsilikat ist der Analcim, welches jedoch wasserhaltiger ist. Beide kryst. regulär. Der Nephelin, ebenfalls ein Kalithonerdesilikat, ist nach Rammelsberg  $5\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ . Sodalith, Nosean und Hauyn enthalten  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  und geringe Mengen NaCl bzw.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Die **Zeolithe** sind wasserhaltige Doppelsilikate von Thonerde und von Basen  $\text{R}_2\text{O}$  oder RO (überwiegend Na resp. Ca). Sie schäumen vor dem Löthrohr stark auf und werden durch HCl, oft unter Abscheidung gallertartiger oder pulvriger Kieselsäure, zersetzt. Hierher gehören der Mesotyp oder Natrolith  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} + 2\text{H}_2\text{O}$  (rhomb.), der Mesolith, Stilbit  $\text{H}_4\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{18} + 3\text{H}_2\text{O}$  (monokl.) und der Chabasit  $(\text{H.K.})\text{CaAl}_2\text{Si}_5\text{O}_{15} + 6\text{H}_2\text{O}$  (rhomboëdr.). Die unter dem Namen Seifenstein bekannten Mineralien, welche sich schlüpfrig anfühlen, enthalten Thonerde- und Magnesiumsilikat.



**Thon** ist im Wesentlichen ein wasserhaltiges Thonerdesilikat, welches durch Zersetzung des Feldspaths entstanden ist.  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (Forchhammer). Mit  $\text{H}_2\text{O}$  liefert er eine bildsame (plastische) Masse. Es schlemmt sich leicht mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf und ist daher häufig vom Entstehungsorte fortgeführt worden; durch Ablagerung aus dem in Mulden stehenden Wasser entstanden die Thonlager von sekundärer Lagerstätte. Den an primärer Lagerstätte lagernden Thon nennt man Kaolin, Porzellanerde oder Porzellanthon. Derselbe zeigt häufig noch die Gestalt des Feldspaths und enthält Beimengungen von unzersetztem Mineral, von Quarz, Glimmer u. s. w. (Forchhammer, Graham-Otto 1889. IV. Abth.). Rammelsberg und Bischoff geben für Kaolinthon die Formel  $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$ . Reiner Kaolinthon ist unschmelzbar, Beimengungen von Feldspath, Kalk, Eisenoxydul, Gips, Calciumphosphat machen ihn schmelzbar (Porzellanfabrikation). Der sekundäre Thon ist reiner als Kaolinthon. Je weniger feinen Sand er enthält, desto plastischer (fetter), je mehr, desto weniger plastisch (mager) ist er. Abwesenheit von  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und Alkali bedingen die Feuerbeständigkeit. Die wenig färbende Oxyde enthaltenden Thone nennt man, je nach ihrer Anwendung, Fayencethon, Pfeifenthon, feuerfester Thon, die stark gefärbten Töpferthon, Ziegelthon. Lehm ist sandreicher (magerer), durch Eisenhydroxyd gelb gefärbter Thon. Gelberde und rother Bolus sind durch Eisenhydroxyd und Eisenoxyd gefärbte Thone. Weisser Bolus ist ungefärbter Thon. Genauere Analysen von Thonen haben Fresenius (J. pr. 57. 65) und Bischoff (J. pr. 84. 354; 91. 19; D. 159. 54; 161. 208 und 291; 167. 29) ausgeführt; letzterer und E. Richter (D. 191. 59; Polyt. Centrbl. 1869. 177 und 381) haben auch die Feuerbeständigkeit der Thone untersucht. Thone mit beträchtlichen Mengen von  $\text{CaCO}_3$  nennt man Mergel.

**Kieselfluoraluminium**  $\text{Al}_2\text{Si}_3\text{F}_{18}$  oder  $\text{Al}_2\text{F}_{18} \cdot 3\text{SiF}_4$  entsteht beim Lösen der Thonerde in verd. Kieselflussäure (Deville).

## Aluminate.

**Kaliumaluminat**  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{KO})_2 + \text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Zusammenschmelzen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{KOH}$ , Lösen der Schmelze in  $\text{H}_2\text{O}$  und Verdampfen im Vakuum (Frémy, A. ch. [3] 12. 362). Durch Sättigen von kochender Kalilauge mit Thonerdehydrat, Abdampfen und Behandeln des Rückstandes mit Weingeist (Unverdorben, P. A. 7. 323). Harte Krystalle, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Natriumaluminat**  $\text{NaAlO}_2$  entsteht durch Zusammenschmelzen von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit Thonerde (Mallard, A. ch. [4] 28. 105; Schaffgotsch, P. A. 43. 117). Weisse, leicht schmelzbare Masse, llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ . Beim Eindampfen scheidet sich  $\text{Na}_3\text{AlO}_3$  körnig aus. Säuren, auch  $\text{CO}_2$  scheiden aus der Lsg. Thonerdehydrat aus (Verarbeitung des Bauxit, Kryolith), dient als Beize zum Färben und zum Drucken von Krappfarben.  $\text{NaAlO}_2$  entsteht nach A. Cavazzi (G. 15. 202; Ch. N. 51. 109) beim Auflösen von Al in Kali- oder Natronlauge.

**Calciumaluminat.**  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  oder  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  erhielt Deville durch Zusammenschmelzen gleicher Theile Thonerde und Kreide als kleister-

ähnliche Masse, in welcher sich Krystalle befanden. Unverdorben fällt diese Verbindung aus Kaliumaluminat durch Chlorcalcium als Gallerte. Pelouze (A. ch. [3] 33. 13) erhielt dieselbe durch Fällen einer Lsg. von Alaun (2 Thle.) und Kalihydrat (10 Thle.) mit Chlorcalcium. Sie ist dicht, nach dem Schmelzen auf dem Bruch wachsglänzend.

$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  beschreibt Sefström als glasige, vor dem Löthrohr unschmelzbare Masse. Tissier (C. r. 48. 627) erhielt dieselbe Verbindung durch Wechselersetzung von Natriumaluminat und Calciumsalz. Bei heller Rothglut schmilzt sie zu einem matten Glase und lässt sich durch Borsäurelsg. die Hälfte des Kalks entziehen. G. und Fr. Löwig (Ch. C. 1878. 288) stellen  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  durch Kochen von Thonerdealkali mit Kalkbrei dar.

$\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{O}_9$  ( $3\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ) erhält man aus  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  durch Erhitzen zur Weissglut und späteres Behandeln mit heisser Borsäurelsg.; ziemlich leichtflüssig.

Calciumaluminate entstehen auch beim Glühen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit  $\text{CaCl}_2$ , wobei in trockener Luft Cl, im H-Strom HCl frei wird (Solway, B. 11. 262).

Die Calciumaluminate sind unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , manche erhärten mit und unter  $\text{H}_2\text{O}$ ; einige sind schmelzbar. Sie sind in den hydraulischen Mörteln von Bedeutung, indem sie im Verein mit Calciumsilikat das Erhärten der Cemente bewirken sollen.

**Baryumaluminate.**  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  erhielt Deville (J. pr. 87. 299) beim Glühen von Thonerde mit Baryumkarbonat oder -nitrat in lösl. Krystallen. Beckmann (J. pr. [2] 26. 385. 474; B. 1881. 2151) erhielt  $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$  beim Lösen von frisch gefällter Thonerde in genügender Menge von Barytwasser und Eindampfen der Lsg. in durchsichtigen, allmählich trübe werdenden Krystallen.  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  scheidet sich aus der Mutterlauge nach längerem Stehen aus und entsteht, wenn man eine Lsg. von  $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$  in 15 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  bei gewöhnlicher T. verdunsten lässt. Die Kryst. enthalten  $7\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_5 + 7$  bis  $11\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich beim Verdampfen einer Lsg. von  $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$  nach Zusatz von 10 Thln. Barythydrat in kleinen Krystallwäzchen aus. Aus der wässrigen Lsg. dieses Aluminats scheidet sich  $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$  aus.

Das  $\text{H}_2\text{O}$  entweicht aus diesen Salzen auch bei stärkerem Erhitzen nur theilweise. Bis auf  $250^\circ$  erh. resultiren  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Der Rest des  $\text{H}_2\text{O}$  wird auch bei Rothglut nicht ganz abgegeben.

$\text{CO}_2$  zersetzt die Lsgn. der Baryumaluminate. Die kryst. Verbindungen werden von  $\text{CO}_2$  bei gewöhnlicher T. nicht zersetzt.  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  auch bei höherer T. nicht.

$\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$  nimmt bei Glühhitze nicht ganz 1 Mol.,  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + 7$  bis  $11\text{H}_2\text{O}$  nicht ganz 2 Mol.  $\text{CO}_2$  auf. Alk. scheidet aus den Lsgn. aller Baryumaluminate  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  aus.

$\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{BaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  kryst., wenn man eine Lsg. von  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  mit Barytwasser im Ueberschuss versetzt, so dass sich die gefällte Thonerde wieder löst und verdampft; entsteht auch beim Sättigen einer kalten, konz. wässrigen Lsg. von  $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{BaCl}_2$ . Aus verd. Lsgn. entsteht  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{BaCl}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{BaBr}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{BaJ}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$  entstehen beim

Behandeln von  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{BaBr}_2$  oder  $\text{BaJ}_2$ . Sie verlieren ihr  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $250^\circ$  bis auf 1 Mol., welches erst bei Rothglut ausgetrieben wird. Die wässerigen Lsgn. zersetzen sich beim Stehen in baryum- und halogenärmere Verbindungen,  $\text{CO}_2$  scheidet sämtliche Thonerde aus.

**Berylliumaluminat**  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$  findet sich als Chrysoberyll in rhombischen Kryst., SG. 3,5 bis 3,84.

**Magnesiumaluminat**  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  findet sich als Spinell in tesseralen Octaëdern, SG. 3,523 bis 3,585, bisweilen durch Cr roth, durch Co blau gefärbt. Im Ceylanit ist  $\text{MgO}$  zum Theil durch  $\text{FeO}$ , in manchen Spezies auch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ersetzt. Spinell kann nach Ebelmen (A. chim. [3] 22. 213; 33. 34) durch Schmelzen von  $6\text{Al}_2\text{O}_3$  mit  $2,5\text{MgO}$ ,  $6\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $1\text{CaO}$  bei Weissglut künstlich dargestellt werden.

**Zinkaluminat**  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  findet sich als Gahnit (Automolit) in regulären Kryst. SG. 4,33, enthält oft Magnesia, Eisenoxydul, Eisenoxyd, kann nach Ebelmen (l. c.) durch Schmelzen der Bestandtheile unter Zusatz von Borsäure künstlich dargestellt werden.

## Aluminium und Bor.

**Boraluminium**  $\text{Al}_2\text{B}_4$  entsteht nach Wöhler und Deville (C. r. 64. 19; A. 141. 268) bei der Darstellung des kryst. Bors aus amorphem mit Hülfe von Al, besonders bei nicht hoher T., auch beim Schmelzen von Borsäureanhydrid mit Al, aus Al und Chlorbor bei Rothglut, beim Erhitzen von 8 Thln. Borfluorkalium mit 9 Thln.  $\text{KCl}$ , 7 Thln.  $\text{NaCl}$  und 5 Thln. Al auf Silberschmelzhitze. Blass kupferrothe, metallglänzende, monokline Tafeln, undurchsichtig, läuft beim Erhitzen an der Luft dunkel an, verbrennt beim Glühen in Cl zu  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  und Chlorbor, langsam lösl. in heisser konz.  $\text{HCl}$  und  $\text{NaOH}$ , lösl. in warmer  $\text{HNO}_3$ .

$\text{Al}_2\text{B}_{12}$  entsteht neben vorigem aus  $\text{B}_2\text{O}_3$  und Al, sie bildet schwarze, monokline Krystalle, in dünnen Blättchen dunkelroth durchscheinend, SG. 2,5345, härter als Korund, etwas weicher als Diamant, wird beim Glühen in O nicht angegriffen, widersteht konz.  $\text{HCl}$  und Kalilauge, fast auch kochender  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , langsam lösl. in konz. heisser  $\text{HNO}_3$ , wird von schmelzendem  $\text{KOH}$  und Bleichromat unter Feuererscheinung oxydirt, von schmelzendem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  langsam gelöst, gibt mit Pt eine leicht schmelzbare Verbindung.

**Borkohlenstoffaluminium**  $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{18}$  entsteht wie das vorige bei Roh-eisenschmelzhitze (Hampé, A. 183. 90); honiggelbe, diamantglänzende, quadratische Krystalle, durchscheinend (grössere Krystalle braun, kantendurchscheinend), SG. 2,615, Härte zwischen Korund und Diamant, wird beim Kochen mit  $\text{HCl}$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  matt, langsam lösl. in heisser konz.  $\text{HNO}_3$ , nicht in Kalilauge, verhält sich gegen schmelzendes  $\text{KOH}$ , Bleichromat,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Pt wie das vorige.

**Aluminiumborate.**  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Füllen von Aluminiumsalz mit neutralem Alkaliborat und Auswaschen mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ . Saures Alkaliborat fällt  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Die Niederschläge enthalten borsaures Natron, werden aber durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt und natronfrei.  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  erhielt Ebelmen (A. ch. [3] 16. 129; 17. 54) durch

längeres Erhitzen eines Gemenges von Thonerde und Borax im Porzellanofen in nadelförmigen Krystallen. SG. 2,96 bis 3,0. Entsteht auch beim Erhitzen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Borchloriddampf (Troost und Hautefeuille, C. r. 75. 1819) oder von  $\text{B}_2\text{O}_3$  mit  $\text{Al}_2\text{F}_6$  (Fremy und Feil, C. r. 85. 1029).

**Aluminiumborfluorid**  $\text{Al}_2(\text{BF}_4)_6$ , nur in angesäuertem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Krystalle, die Lsg. mit  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  versetzt, hinterlässt ein basisches Salz, welches beim Glühen in Fluorborsäure und Aluminiumborat zerfällt.

## Aluminiumlegirungen.

Al verbindet sich mit vielen Metallen unter Licht- und Wärmeentwicklung zu Legirungen.

**Aluminiumwismuth.** Leicht schmelzbar, sehr spröde. Schon 0,001 Bi macht Al so spröde wie Glas (Tissier, A. 23. 234).

**Aluminiumzinn.** Wenig Sn und viel Al enthaltende Legirungen sind spröde, die mit wenig Al geschmeidig, härter und elastischer als Sn. Eine Legirung aus 5 Thln. Al und 95 bis 100 Thln. Sn ist nach Schrötter (l. c.) sehr brauchbar. Hirzel (Z. 1858. 2) empfiehlt Legirungen mit 19 und 7% Al.

**Aluminiumnatrium.** Die 2% Na enthaltende Legirung wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt (Debray, C. r. 44. 925; W. J. 1857. 3).

**Aluminiumcalcium.** Von Wöhler (A. 138. 253; J. pr. [2] 26. 385, 474) durch Zusammenschmelzen von Al und Na und einem grossen Ueberschuss von  $\text{CaCl}_2$  erhalten, SG. 2,57, enthielt 88 Al, 8,6 Ca, 3,0 Fe. Grossblättrig, in Luft und  $\text{H}_2\text{O}$  unveränderlich.

**Aluminiumbaryum** von Becketoff (Bl. 1859. 22) durch Zusammenschmelzen von Baryt und  $\text{BaCl}_2$  mit Al im Kohletiegel erhalten (21 bis 33% Ba enthaltend); dunkler als Al, kryst., wird von  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt (Beckmann, J. pr. [2] 26. 385. 474).

**Aluminiummagnesium.** Durch Zusammenschmelzen beider Metalle unter einer Decke von NaCl erhalten (Wöhler l. c.). Bei Anwendung gleicher Atomgewichte ist die Legirung zinnweiss, sehr spröde, entzündet sich in der Glühhitze wie Mg. Bei Anwendung von 1 At. Al und 4 At. Mg entsteht eine halbgeschmeidige Masse, welche in  $\text{H}_2\text{O}$  zu dünnen Metallblättern zerfällt.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  scheidet aus beiden Legirungen unter lebhafter Entwicklung von H ein stark glänzendes Metallpulver ab.

**Aluminiumzink.** Gleiche Atome Zn und Al, unter einer Decke von KCl und NaCl zusammengeschmolzen, vereinigen sich unter Feuererscheinung (Hirzel, J. 1858. 138). Silberweiss, sehr spröde, kryst., SG. 4,532. Die Legirung von 97 Thln. Al und 3 Thln. Zn ist nach Debray (A. 103. 92) noch dehnbar, dient zum Löthen des Al.

**Aluminiumkupfer.** Aluminiumbronze entsteht beim Eintragen von Al in geschmolzenes reines Cu. Die Masse erstarrt zuerst und kommt bei der Vereinigung beider Metalle wieder in heftiges Glühen.  $\text{Cu}_3\text{Al}$  entsteht nach Calvert und Johnson (A. ch. [3] 45. 454) beim Zusammenschmelzen von 20 Thln. Cu, 8 Thln.  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  und 10 Thln. CaO. J. Percy (W. J. 1863. 17) stellte zuerst die eigentliche Bronze  $\text{Cu}_4\text{Al}$ , die etwa 10% Al enthält, dar (Deville, Bl. soc. d'encour 1864. 213).

Diese Bronze ist anfangs sehr spröde und erhält erst durch öfteres Umschmelzen den richtigen Grad von Festigkeit. Eine durch Zusammenschmelzen von Cu mit gleichen Theilen der Legierungen aus 15 Al, 85 Sn und aus 17 Ni, 17 Cu, 66 Sn soll sich sehr gut giessen, hämmern und zu Draht ausziehen lassen (Webster, D.R.P. 2817). Baldwin (Engl. Pat. 1888/13476) übergiesst eine Mischung von thon-erdehaltigen Stoffen, Salz und Kohle mit dem geschmolzenen Metall. Das frei gewordene Al legirt sich dann mit dem betreffenden Metall. Falk und Schaag (D.R.P. 48078) schlagen die Kupferlegierung elektrolytisch nieder und benutzen dazu eine konz. Aluminiumlsg., welche Citronen- oder Weinsäure enthält, und neutralisiren unter Zusatz von Alkaliphosphat mit einem Alkali. Dann stellen sie eine alkalische Lsg. einer Kupferverbindung in Cyankalium dar, welche mit der doppelten Menge der Aluminiumlsg. versetzt wird. Die Anode besteht aus Cu. Brin (Engl. Pat. 1888/3547) leitet die Dämpfe einer flüchtigen Aluminiumverbindung ( $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ) in Retorten, welche Kupferabfälle und einen Brei von 2 Thln. Borax, 2 Thln. NaCl und 1 Thl. Soda enthalten, und auf 800 bis 900° erh. werden. Man erhält so 1,5 bis 2% Al enthaltende Bronze, die durch Wiederholen der Operation reicher an Al wird.

Bei der Darstellung der Aluminiumbronzen aus den Metallen schmilzt man das Cu vollständig nieder, wirft Al in gut getrockneten Barren in das Cu und taucht es unter. Die Aufnahme des Al durch Cu ist mit einer grossen Wärmeentwicklung verbunden, besonders bei 10-, 7,5- und 5%igen Bronzen. Man nimmt daher vielfach die Bildung chemischer Verbindungen des Al mit Cu unter bestimmten Aequivalentverhältnissen an, jedoch findet bei einer 10%igen Bronze, wenn das Al allmählich zugesetzt wird, nach der Erhitzung wieder eine Abnahme der T. statt. Die letzten Stücke Al absorbiren eine ihrer latenten Schmelzwärme entsprechende Wärmemenge.

Eigenschaften. Schon 1% Al vermehrt bedeutend die Zähigkeit des Cu, erleichtert das Schmelzen und liefert dichten Guss. Christofle in Paris verarbeitet eine Legirung mit 2% Al zu Kunstgegenständen. Die Farbe der Bronzen mit über 20% Al ist bläulichweiss, zwischen 20 und 15% weiss, bei 15% findet der Uebergang zur gelben Farbe statt und bei 5% Al ist die Farbe dem Gold, bei 3% dem Rothgold ähnlich. Si beeinträchtigt die Goldfarbe, macht die Legirung mehr weissgelb, im Bruche sogar grau. Bei 140° nehmen die Bronzen eine prachtvolle, tiefgoldgelbe Anlauffarbe an. SG. der Bronzen:

% Al	3	4	5	10
SG.	8,691	8,621	8,369	7,689.

Bronzen mit mehr als 11% Al sind ungemein spröde und brüchig, von 11% abwärts nehmen sie an Zähigkeit zu und erreichen zwischen 8 und 5% einen Grad der Dehnung, wie er bei keinem anderen Metall erreicht wird (70% bei 47 kg Zugfestigkeit auf 1 qmm). Nach Strange (Ch. N. 1863. 220) beträgt der Widerstandsmodulus gegen das Zerreißen 5329 kg pro 1 qcm, während er bei Kanonenbronze 2552 kg beträgt. Steifigkeit oder Biegezugfestigkeit der Aluminiumbronze ist

dreimal so gross wie die der Kanonenbronze und 44mal so gross wie die des Messings. Das elektrische Leistungsvermögen der Bronzen ist schlecht. Die Bronzen sind sehr widerstandsfähig gegen Oxydation. Dieselbe ist im Allgemeinen dem Al-Gehalt direkt, dem Si-Gehalt umgekehrt proportional. Eine 3% Si enthaltende Bronze ist nach 24 Stunden auf frischem Bruche mit einer grünlichen Decke überzogen. Gegen Schweiss wenig beständig. Gegen Essig und andere organische Säuren sind die Bronzen nicht ganz beständig. Nach zweiwöchentlichem Stehen einer Bronze mit 7,4% Al, 1% Si in kalter 5%iger Essigsäure zeigte sich kein äusserlicher Angriff, nach dreiwöchentlichem Stehen schon deutliche Blaufärbung der Flüss. Die Bronze (mit einer Oberfläche von  $2 \times 25$  qcm und einem Gewicht von 9,346 g) hatte an Gewicht 0,44% abgenommen. Die Lsg. enthielt Cu und Al (Regelsberger, Labor. Neuhausen). Bleche der verschiedenen Legierungen von gleicher Oberfläche wurden 14 Stunden lang in einer Lsg. von 3% NaCl und 4% Essigsäure auf dem Wasserbade bei 80° bis 90° digerirt, so dass dieselben nicht ganz eintauchten, das Resultat war folgendes:

Legirung	Abnützungsgrad
Aluminiumbronze 10%, siliciumfrei . . . . .	1
„ 19%, mit 2,8% Si . . . . .	2,1
Aluminiummessing 3,5% . . . . .	4,4
Deltametall . . . . .	6,3
Phosphorbronze . . . . .	32

Bleche von Aluminiumlegierungen, 18 Stunden in künstlichem Meerwasser bei 80° bis 90° unter Luftzutritt erh., ergaben:

Legirung	Abnützungsgrad
Aluminiumbronze 10%, siliciumfrei . . . . .	1
„ 10%, mit 2,8% Si . . . . .	39
Aluminiummessing 3,5% . . . . .	101
Phosphorbronze . . . . .	116
Deltametall . . . . .	450

Fe zeigte unter denselben Bedingungen aber in der Kälte nach 24 Tagen eine Abnützung von 172.

Gegen Sulfitlaugen von Cellulosefabriken ist Aluminiumbronze sehr beständig.

Der Verlust beim Umschmelzen von Aluminiumbronzen beträgt 2 bis 5%. Kleinere Mengen zeigen einen geringen Verlust, so verloren 10 kg nach neunmaligem Umschmelzen nur 0,5% an Gewicht. Aluminiumbronze liefert sehr gute Güsse.

Anwendung. Aluminiumbronze wird vielfach mit Vortheil als Ersatz von Rothguss, Bronze und anderen Legierungen benutzt; sie dient zu sehr vielen Maschinentheilen, zu Drahtseilen, Beschlägen, Schiffschrauben, zu Gewehr- und Geschützläufen, zu zahlreichen Gebrauchs- und Luxusgegenständen etc. Cambrien empfiehlt Aluminiumbronze als Letternmetall, in Cellulose- und Papierfabriken dient sie als Ersatz von Phosphorbronze zu Sulfitkesseln, Schrauben, Ventilen, Armaturen,

Pumpenkörpern etc., zu Sieben bei der Verarbeitung von Thomasschlacke, Druckwalzen, Pulverwalzen (geben keine Funken wie Stahlwalzen) und Hohofendüsen.

**Aluminiummessing.** Messing wird durch einen Zusatz von Al fester, zäher, streckbarer, dünnflüssiger; je zinkreicher das Messing, um so weniger Al darf zugesetzt werden, soll die Legierung nicht zu hart und spröde werden. Für harte Legierungen nimmt man 2 bis 3,5, für weichere 0,25 bis 2% Al. Bei 40% Zinkgehalt soll der Zusatz von Al nicht über 2% steigen.

**Aluminiumsilber.** Durch Zusammenschmelzen von Al mit wenig Ag wird dasselbe glänzender und härter und bleibt hämmerbar. Eine Legierung von 5 Thln. Al und 100 Thln. Ag ist fast so hart wie gemünztes Ag. Legierungen von 100 Thln. Al mit 3 Thln. Ag werden nicht von  $H_2S$  geschwärzt (Debray l. c.). Eine Legierung von 95 Thln. Al mit 5 Thln. Ag ist weiss, elastisch und hart, man benutzt sie zur Herstellung von Klingen, Dessert- und Obstmessern (Schrötter, Ein Vortr. über d. Al. Wien 1858). Gleiche Mengen Ag und Al zusammengeschmolzen geben eine bronzeharte Legierung (Debray). Eine 4% Ag enthaltende Legierung wird zu Wagebalken, Spiegelsextanten verwandt. Hirzel (J. 1858. 137) erhielt durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen Ag und Al die Verbindungen:  $Ag_4Al$ , silberweiss, sehr hämmerbar, an der Luft sich verändernd, SG. 9,376.  $Ag_2Al$ , silberweiss, an der Luft anlaufend, SG. 8,744.  $AgAl$ , sehr porös, silberweiss, an der Luft grau werdend, SG. 6,733.

**Aluminiumamalgam** wurde zuerst von Cailletet (C. r. 44. 1250; J. 1857. 249) dargestellt, indem er Al als —Pol einer galvanischen Säule in Hg tauchte, welches mit einer Lsg. von Quecksilberoxydul befeuchtet war. Nach Tissier (C. r. 49. 54; Z. 1859. 4) verbindet sich mit ätzenden Alkalien befeuchtetes Al sehr leicht mit Hg. Man verreibt unter Zusatz von einigen Tropfen  $H_2O$  1 Thl. Blattaluminium mit 3 Thln.  $HgCl_2$  (Böttger). Das Amalgam ist sehr brüchig, das darin enthaltene Al oxydirt sich leicht an der Luft und zersetzt  $H_2O$ .

Gadebusch.

Geschichtliches. Die Erfindung des Glases wird nach Plinius den Phöniziern zugeschrieben, es wurde jedoch zuerst in Aegypten dargestellt (Wilkinson, *The Manners and Customs of the Ancient Egyptians*. London 1878). Bei den Griechen erwähnt Aristophanes (5. Jahrh. v. Chr.) des Glases. Plinius berichtet über Glashütten in Sidon und Alexandrien und nennt als Bestandtheile des Glases Sand und Soda; Formen durch Blasen und das Färben war ebenfalls bekannt. Fensterglas erwähnt zuerst Lactantius (3. Jahrh.), und Paulus Silentarius (4. Jahrh.) beschreibt die mit Glasscheiben versehenen Fenster der Sophienkirche in Byzanz. Nach Bece sind Glasfenster zuerst 674 eingeführt worden. Die Kunst der Glasbereitung wurde von Byzanz nach Venedig (16. u. 17. Jahrh.) und Frankreich verbreitet, wo gegossene Fensterscheiben hergestellt wurden (220 cm Länge, 130 cm Breite). In England entstand 1773 die erste Glasgiesserei zu Ravenhead in Lancashire. In den baltischen Ländern Russlands wurde nach Russwurm (Z. 1882. 583) 1624 zuerst Glas fabrizirt, in Nordamerika 1790. In Deutschland erwähnt man im 10. Jahrh. die Glasfenster des baierischen Klosters Tegernsee. Das deutsche Glas konkurrierte schon damals mit dem venetianischen, welches es, wenn auch nicht an Farbe, so doch an Widerstandsfähigkeit übertraf. Im 12. u. 13. Jahrh. wurden in Deutschland kleine Glasspiegel gefertigt, welche anfangs mit Pb-, später mit Sn-Amalgam belegt wurden. Im 17. Jahrh. erfand Kunckel auf der Pfaueninsel bei Potsdam das Goldrubinglas. In Böhmen entstand nach Benrath im 15. Jahrh. die Glasindustrie, welcher nach Venedig der Weltmarkt zufiel.

Zusammensetzung. Glas ist eine amorphe Verbindung oder ein Gemenge eines Alkalisilikats mit Calcium- oder Bleisilikat, oder beiden zugleich. Ca kann durch Ba, Sr, Mg, Zn, auch durch Al ersetzt werden. Ausserdem können Oxyde der Schwermetalle, Salze, Schwefelmetalle, Fluorverbindungen, Borsäure als Bestandtheile des Glases fungiren. Die einzelnen Bestandtheile werden in bestimmten Verhältnissen, welche sich jedoch zwischen gewissen Grenzen bewegen können, zusammengeschmolzen.

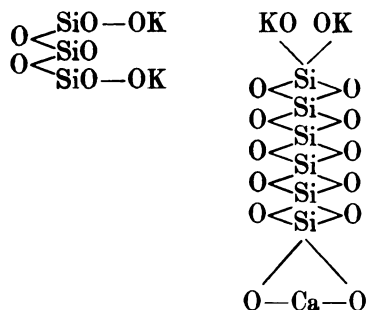
Nach Dumas (A. ch. 44. 144; C. r. 40. 1328) entsprechen die Gläser der allgemeinen Formel  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 4\text{SiO}_2$ , d. h. 67%  $\text{SiO}_2$ , 17,3%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 15,7%  $\text{CaO}$  für Natrongläser; 61,6%  $\text{SiO}_2$ , 24,1%  $\text{K}_2\text{O}$ , 14,3%  $\text{CaO}$  für Kaligläser. In Wahrheit enthalten jedoch die Gläser bedeutend



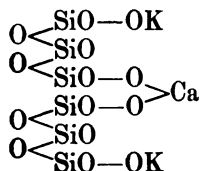
mehr  $\text{SiO}_2$ . Benrath (Glasfabrikation, Braunschweig 1875. 31) bezeichnet als Glas auch Silikate, die der Formel  $\text{RO} \cdot 3\text{SiO}_2$  entsprechen, und hat für die günstigste Zusammensetzung die Grenze zwischen  $\text{I R} \cdot \text{I R} \cdot 6\text{SiO}_2$  und  $\text{II R} \cdot 7 \text{R} \cdot 36\text{SiO}_2$  oder  $\text{II R} \cdot 6 \text{R} \cdot 33\text{SiO}_2$  festgesetzt, z. B. für Natronglas:

	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{SiO}_2$
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ . . . .	13,0	11,7	75,3
$5 \text{Na}_2\text{O} \cdot 7 \text{CaO} \cdot 36\text{SiO}_2$ . .	10,8	13,7	75,5
$5 \text{Na}_2\text{O} \cdot 6 \text{CaO} \cdot 33\text{SiO}_2$ . .	11,8	12,8	75,4

Na kann wieder durch K, Ca oder Pb ersetzt werden. Die einfachen Silikate,  $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ , würden hiernach neutrale Verbindungen einer zweibasischen Trimetakisieselsäure  $\text{Si}_3\text{O}_5(\text{OH})_2$  sein, während das Glas ein neutrales Salz der vierbasischen Hexaorthokieselsäure  $\text{Si}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_4$  sein würde:



Die abweichende Zusammensetzung vieler Glassorten erklärt sich dann aus der Annahme des Vorhandenseins einer gemeinsamen Grundmasse, welche aus dem K-Ca-Salz der vierbasischen Hexaorthokieselsäure besteht und welche im geschmolzenen Zustande, im feurigen Flusse, als Lösungsmittel für andere Silikate, Aluminate, Fluoride, Phosphate, für gewisse Metalle, sowie für  $\text{SiO}_2$  dient. Ein Glas, welches einen Ueberschuss der einen oder anderen Base enthält, kann ein Gemenge von meta-, tri- und orthohexakisieselsauren Salzen sein. Wird nun angenommen, dass die Hexaorthokieselsäure eine stärkere Säure sei, als die Trimetakisieselsäure, so wird sich beim Einschmelzen zuerst das Salz dieser Säure bilden und es werden Salze der Metakisieselsäure erst dann entstehen, wenn das Verhältniss von  $\text{K}_2\text{:Ca:Si}$  ein anderes wird, als den Zahlen 1:1:6 entspricht. Man könnte das Glas auch als ein aus zwei Mol. der Trimetakisieselsäure gebildetes Kalium-Calciumsalz:



auffassen (Muspratt, Braunschweig 1891).

Ausser diesen wesentlichen Bestandtheilen des Glases treten noch meist Thonerde und Eisenoxyd auf, welche theilweise als Verunreini-

gung des Rohmaterials, theilweise durch Einwirken der schmelzenden Masse auf die Thongefässe in das Glas gelangen. Pelouze (D. 184. 315) stellte ein durchsichtiges Thonerdenatronsilikat ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ )<sub>4</sub>. ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) dar. Benrath (l. c.) nimmt an, dass die Thonerde mit  $\text{SiO}_2$  verbunden, als Thon im schmelzenden Glase gelöst und in derselben Form nach dem Erstarren dem Glase beigemengt bleibe. Nach zahlreichen Analysen von ordinären Hohlgläsern jedoch kann die Thonerde eher als Säure denn als Base wirken und z. B. Calciumaluminat  $\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{O}_6$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$  bilden.

Im anderen Falle würde nicht genügend  $\text{SiO}_2$  vorhanden sein, um den vorhandenen  $\text{CaO}$  zu binden, es enthielten dann alle diese Hohlgläser überschüssigen  $\text{CaO}$ . Nach A. Frank (Verh. d. Vereins f. Gewerbf. 1888. 406; W. J. 1888. 780) enthalten einige Hohlgläser:

	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{MnO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_3$
Champagnerflasche . .	60,40	5,70	23,48	1,10	Sp.	1,20	8,12	13,37
Rothweinflasche . . .	56,71	7,32	24,32	0,54	"	1,38	9,73	16,03
Mineralwasserflasche . .	57,37	5,43	23,87	0,43	"	2,25	10,60	17,46
Rheinweinfl. von braunem Siemens'schem Glase .	56,66	10,35	13,94	Sp.	7,55	1,25	10,25	16,88

Es ergibt sich hieraus für  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$  die äquivalente Menge  $\text{CaO}$  gesetzt:

Champagnerflasche:		Molekular- verhältniss
Grundmasse . . . . .	78,75	—
Calciumaluminat . . . . .	21,49	—
Zusammensetzung der Grundmasse		
$\text{SiO}_2$ . . . . .	76,70	6
$\text{Na}_2\text{O}$ . . . . .	7,24	0,6
$\text{CaO}$ . . . . .	16,06	1,4
Rothweinflasche:		Molekular- verhältniss
Grundmasse . . . . .	73,08	—
Calciumaluminat . . . . .	25,76	—
Zusammensetzung der Grundmasse		
$\text{SiO}_2$ . . . . .	77,60	6
$\text{Na}_2\text{O}$ . . . . .	10,02	0,75
$\text{CaO}$ . . . . .	12,38	1,0
Mineralwasserflasche:		Molekular- verhältniss
Grundmasse . . . . .	69,81	—
Calciumaluminat . . . . .	28,06	—
Zusammensetzung der Grundmasse		
$\text{Si}_2\text{O}_3$ . . . . .	82,18	6
$\text{Na}_2\text{O}$ . . . . .	7,78	0,5
$\text{CaO}$ . . . . .	10,04	0,8

Rheinweinflasche:		Molekular- verhältniss
Grundmasse . . . . .	70,02	—
Calciumaluminat . . . . .	27,13	—
Zusammensetzung der Grundmasse		
SiO <sub>2</sub> . . . . .	80,92	6
Na <sub>2</sub> O . . . . .	14,78	1,1
CaO . . . . .	4,30	0,3

Das sogen. Beinglas enthält als Beimengung phosphorsauren Kalk (als Knochenasche beigemischt), der es undurchsichtig macht. Für optische Zwecke setzt man Borsäure zu (Faraday's Flintglas). Enthält der Glassatz Flussspath oder Kryolith, so kann das Glas auch Fluor enthalten. Pelouze (D. 178. 138) hat in allen Gläsern schwefelsaure Salze, von den Rohmaterialien herrührend, nachgewiesen (Ebell, D. 225. 168).

Rohmaterialien zur Fabrikation des Glases. SiO<sub>2</sub> als gemahlener Quarz (Dillinger, D. 224. 520) oder Feuerstein, auch als geschlemmter Quarzsand (Martinsroda in Thüringen, Lippe Detmold, Nivelstein bei Aachen, im Walde von Fontainebleau in Frankreich, in England bei der Alum-Bay auf der Isle of Wight, Australien). Natron als Soda, auch als Sulfat für sich oder mit Kohle. (Benrath, W. J. 1872. 394), seltener als Pfannenstein, als Kochsalz (Legnay, Descript. brev. d'inv. Bd. 8; D. 18. 335; Baudremont und Pelouze, Journ. f. techn. und ökon. Chem. 17. 267; Frémy, B. 9. 66; Schott, D. 215. 532); M. Müller, W. J. 1881. 466; Wagner, W. J. 1857. 175; 1860. 292). Kali als Pottasche, Sulfat, auch kalihaltige Thonerdesilikate (Feldspäthe, Granite etc.). Kalk als Kalkstein oder Kreide, Kalkächer (Abfall bei der Seifenfabrikation, Gemenge von Kalkhydrat und CaCO<sub>3</sub>) (Lunge, D. 216. 375), Baryt und Strontian (Döberreiner, A. ch. 15. 242) als Schwerspath, (Pelouze, Journ. f. techn. und ökon. Chem. 17. 262; Benrath, W. J. 1871. 413; D. 202. 422; W. J. 1872. 395). Bleioxyd als Mennige (Flint, Krystall, Strass, Email), seltener als Glätte, als Sulfat (Krafft, Repert. Polyt. Chim. appl. 1. 390). Zinkoxyd als Zinkweiss (D. 131. 235; 160. 397; 163. 465; 148. 447) oder nach Wagner (W. J. 1857. 193; D. 148. 447) als ein Gemenge von Zinkblende, Schwefelzink und Glaubersalz. Mangan als Braunstein (Liebig, A. 90. 112; Kohn, W. J. 1856. 163; D. 144. 288; Flagey, W. J. 1870. 273; M. Müller, D. 238. 65). Arsen als arsenige Säure. Braunstein und Arsenik bilden die sogen. Glasmacherseifen, welche als Entfärbungsmittel dienen und theils chemisch, oxydirend, theils physikalisch, durch Ergänzung verschiedener Farbentöne zu Weiss (Komplementärfarben) wirken. Aehnliche Anwendung finden Salpeter, meist als Natriumnitrat, Antimon als Schwefelantimon oder Antimonoxyd. Kohn (l. c.) empfiehlt ein Gemenge von Nickeloxydul und Antimonoxyd.

Glasbrocken als Bruchglas, zerbrochene Glasgefässe, Glasscherben, zur Erleichterung des Schmelzprozesses.

Natürlich vorkommende Silikate wie Feldspäthe (Tscheuschner, D. 256. 83); Trachyte (Bleibtreu, B. 15. 562); Basalt, Laven,

Porphyre (A. Frank, W. J. 1888. 781), Hohofenschlacken (Bl. [2] 24. 325; W. J. 1875. 656; D. 206. 459; W. J. 1878. 574). Thone und Mergel (Lunge, W. J. 1884. 616), Porzellanerde (Korschelt, W. J. 1883. 592).

Fluorverbindungen als Kryolith (Ellis, D. 188. 340; Benrath l. c. 192. 239; Williams l. c. 192. 412; Hagemann und Jörgensen l. c. 213. 221; 189. 180; W. J. 1870. 231), Flussspath (Cheyney, D. 192. 416; Richter l. c. 191. 301).

Diese Materialien gepulvert und gesiebt und in dem richtigen Verhältnisse gemischt bilden den Glassatz.

Darstellung des Glases. Das Schmelzen des Glases geschieht in feuerfesten Thongefässen, sogen. Hafen, im Schmelzofen. Die Hafen werden nach vollständigem Schmelzen der ersten Füllung noch mehrere Male beschickt. Im anderen Falle wird das Glas steinig und enthält dann gesinterte Gemenge von Sulfat und Sand (Muspratt, Braunschweig 1891; Stein, Glasfabrikation, das. 1862; Tscheuschner, Handbuch der Glasfabrikation, Weimar 1885). Man unterscheidet das Gemengschmelzen und das Läuterschmelzen bei höherer T. bis zum Aufhören der Gasentwicklung. Zu Ende des Prozesses lässt man die T. wieder sinken, um dem Glase die zum Verarbeiten nöthige Zähflüssigkeit zu ertheilen.

Chemische Vorgänge beim Schmelzprozess. Beim Erhitzen der Glasmasse bilden sich aus  $\text{SiO}_2$  und den Basen Silikate, die vorhandenen Säuren werden in Freiheit gesetzt. Es entsteht aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch die Einwirkung der Kohle  $\text{SO}_2$ , aus der Kohle  $\text{CO}_2$ , die  $\text{CO}_2$  der Karbonate entweicht und veranlasst ein Aufschäumen der Masse. Die Silikate verbinden sich mit eventuell vorhandenem Eisenoxyd und Thonerde. Das zu Anfang gebildete Schwefelnatrium zersetzt sich mit noch vorhandenem Sulfat unter Entwicklung von  $\text{SO}_2$  (D. 215. 529; Frémy, C. r. 81. 1154; W. J. 1876. 629). Die Glasgalle (Schlacke) entsteht durch überschüssiges Glaubersalz, welches durch Mangel an Kohle nicht zersetzt worden ist, oder durch unzersetztes  $\text{NaCl}$  und schwimmt als dünne Schicht auf dem geschmolzenen Glase. Die Sulfat enthaltende Galle lässt sich durch Aufstreuen von Kohlenpulver entfernen, die  $\text{NaCl}$ -haltige muss abgeschöpft werden. Girardin (J. pr. 38. 442) gibt für die Zusammensetzung der Gallen an:

	Fenster- glas	weisses Hohlglas	Flaschen- glas
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	1,65	0,10	1,00
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ . . . . .	83,32	90,51	55,92
$\text{CaSO}_4$ . . . . .	10,35	6,00	25,11
$\text{NaCl}$ . . . . .	1,43	0,04	0,20
$\text{CaO}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Eisenoxydsilikate . .	3,25	3,35	17,77

Die erste Galle bestand aus schmutzigweissen dichten Massen, von dichtem Bruch und grosser Härte, die zweite war von gelblichweisser Farbe und auch sehr hart. Die Bildung grösserer Menge von Galle ist immer die Folge einer fehlerhaften Zusammensetzung des Glassatzes.

Beim Schmelzen treten noch verschiedene sekundäre Erscheinungen auf. In der Glühhitze schmelzen die Alkalien zuerst und nehmen dann  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aus den Schmelzgefäßen auf. Kleine Mengen von Alkalien verflüchtigen sich bei hoher T., greifen ebenfalls die Wandungen der Gefäße an und bilden Silikate, welche schmelzen und durch Hineintropfen in die Glasmasse dieselbe verunreinigen. Nach Splittgerber (P. 76. 566; J. 1849. 650) verflüchtigen sich 24%, nach Stein 16%, nach Dumas (A. ch. 44. 162) kaum nennenswerthe Mengen. Ebenso ist nach Untersuchungen von Jäckel (D. 161. 113; Pelouze, D. 184. 311) und Benrath (Glasfabrikation 67) die Verflüchtigung gering.

Physikalische Eigenschaften. SG. des Glases variirt nach seiner Zusammensetzung. Nach Dumas hat:

Böhmisches Glas . . . . .	2,396
Kronglas . . . . .	2,487
Spiegelglas von St. Gobain . . . . .	2,488
Fensterglas . . . . .	2,642
Flaschenglas . . . . .	2,732
Krystallglas . . . . .	2,900—3,255
Flintglas . . . . .	3,300—3,600

nach Muspratt:

Spiegelglas von Ravenhead . . . . .	2,439
Kronglas . . . . .	2,520
Grünes Hohlglas von St. Hellens. . . . .	2,654
Gewöhnliches grünes Flaschenglas . . . . .	2,715
Weisses Flintglas . . . . .	3,000
Krystallglas von Leith . . . . .	3,1800

Fraunhofer's Flintglas zu optischen Zwecken hat SG. 3,77 und Faraday's mit  $\text{B}_2\text{O}_3$  dargestelltes Flintglas 5,44; Benrath's Barytglas (l. c.) 3,016; Lamy's (D. 181. 76; 186. 228) Thalliumbleigläser 4,235 bis 5,625. Nach Benrath (Muspratt 1891. 1409) ist SG. von einigen kalihaltigen Gläsern:

Weisshohlglas von Rütting, Petersburg . . . . .	2,488
Medizinglas von Fennern bei Pernau . . . . .	2,511
Grünglas von Theresienhütte bei Riga . . . . .	2,506
Grünglas, russisches . . . . .	2,583
„ finnisches . . . . .	2,529

Die Art der Abkühlung des Glases hat Einfluss auf das SG. Es ist um so höher, je langsamer das Glas erkaltet. Nach Riche (D. 214. 308):

#### Krystallglas:

Nach dem Abkühlen . . . . .	3,110	3,111	3,110
Dieselben Proben nicht gekühlt . . . . .	3,104	3,103	3,104
„ „ abgeschreckt . . . . .	3,102	3,103	3,101
Letztere nach dem Kühlen . . . . .	3,103	3,109	3,107

## Flintglas:

Nach dem Kühlen . . . . .	3,610	3,610	3,605
Nach dem Abschrecken . . . . .	3,598	3,605	3,598

## Kronglas:

Nach dem Abkühlen . . . . .	2,551	2,551	
Nach dem Abschrecken . . . . .	2,544	2,543	

Bei der Entglasung ändert sich das SG. ebenfalls. So sank SG. von Benrath's Barytglas von 3,016 auf 2,889.

**Härte und Festigkeit.** Am weichsten sind Bleigläser, bedeutend härter Natrongläser, noch härter Kaligläser. Kieselsäurereichere Gläser haben grössere Härte als kieselsäureärmere. Die Härte ist beim Glase an der Oberfläche grösser als im Inneren. Daher wird durch Schleifen und Poliren die Widerstandsfähigkeit verringert.

## Zerreissungsfestigkeit für:

Flintglas . . . . .	161	kg	pro	qcm
Kronglas . . . . .	179,5	"	"	"
Grünes Glas . . . . .	203,2	"	"	"

Die Zerdrückungsfestigkeit ist etwa 10mal grösser als die Zerreissungsfestigkeit, sie beträgt für Flintglas 1646 kg pro qcm (D. 184. 165). Die Widerstände gläserner Kugeln und Röhren gegen Zerdrücken hat Fairbairn (D. 151. 236) untersucht. Der Widerstand von Hohlglas gegen Druck ist nach Cailletet (D. 212. 255) bedeutend grösser bei Einwirkung des Druckes auf die äussere, als bei Einwirkung auf die innere Oberfläche. Ein dünnwandiges Glasgefäss zerbrach bei äusserem Drucke von 77 Atm., dagegen bei innerem Drucke von 38 Atm. Ein anderes Gefäss hielt einen äusseren Druck von 460 Atm. aus und zersprang schon bei einem inneren Drucke von 104 Atm. Nach Mendelejew (B. 7. 126) ist die Widerstandsfähigkeit von Glasröhren gegen inneren Druck von der Wandstärke abhängig. Röhren mit einer Wandstärke von 3 bis 4 mm platzten bei einem inneren Drucke von 100 bis 140 Atm., während solche von 1,3 bis 1,9 mm Wandstärke einen Druck von 140 bis 200 Atm. aushielten. Nach Buchanan (Proc. Soc. Edinb. 1880. 697; W. J. 1881. 476) ergibt sich für einen Glasstab von bleihaltigem Glase zwischen 1 bis 240 Atm. Druck eine lineare Zusammendrückbarkeit von 0,92 und eine kubische von 2,92 Millionstel für jede Atmosphäre.

Elasticität des gehärteten Glases ist nach de la Bastie (l. c.) mehr als doppelt so gross wie die des gewöhnlichen, seine Festigkeit beträgt das 3,7 bis 5,3fache des gewöhnlichen.

Die Biegungsfestigkeit ist von Schwering (Zeitschr. d. Architektenvereins zu Hannover 1880. 69; D. 236. 210) untersucht worden.

Glas ist ein schlechter Wärmeleiter, auch die elektrische Leitungsfähigkeit des Glases ist im Allgemeinen sehr gering, bei Kaliglas geringer als bei Natronglas. Nach Buff (A. 90. 257) war ein von beiden Seiten mit Stanniol belegtes Natronglas unfähig, eine Ladung

anzunehmen, selbst bei sehr geringer Spannung traten die beiden Elek-  
tricitäten durch die Glasmasse zu einander über. Beim Erwärmen ver-  
liert ein gut isolirendes Glas diese Eigenschaften; nach Buff geht  
schon bei 40 bis 50° Elektrizität durch das Glas. Nach Warburg  
(P. A. [2] 21. 622) scheidet sich bei der Elektrolyse des auf etwa  
300° erh. Kali-Natronglases zwischen Hg-Elektroden auf der Anoden-  
seite des Glases eine schlecht leitende  $\text{SiO}_2$ -Schicht ab, welche die  
Intensität des Stromes rasch auf einen kleinen Theil ihres ursprüng-  
lichen Werthes reduziert. Die Bildung dieser Schicht und die Strom-  
schwächung wird bei Anwendung von Natriumamalgam als Anode ver-  
mieden. Das Glas bleibt dann bei der Elektrolyse klar. Nach Warburg  
und Ihmori (A. ch. [2] 27. 506) erweist sich jedes Glas, welches  
keinen Wasserbeschlag besitzt, als guter Isolator. Nach Fousserieau  
(C. r. 95. 216) verändert sich das Leitungsvermögen mit der T. Bei  
gewöhnlichem Natronkalkglas, bei böhmischem Glas und Krystallglas  
lässt sich der Widerstand ausdrücken durch:  $\log x = a - bt + ct^2$ . Bei  
gewöhnlichem Glase vom SG. 2,539 ergab sich der Widerstand für  
1 ccm:

bei +61,2°	zu	0,705 Millionen Megohm		
" +20°	"	91,0	"	"
" -17°	"	7970,0	"	"

Es resultirt daher die Gleichung:  $\log x = 3,00507 - 0,052664t + 0,00000373t^2$ . Hartes böhmisches Glas SG. 2,431 leitet 10 bis 15mal  
besser als Natronkalkglas ( $\log x = 1,78300 - 0,049530t + 0,0000711t^2$ );  
beim Krystallglas wird das Leitungsvermögen erst über 40° wahrnehm-  
bar ( $\log x = 7,22378 - 0,088014t + 0,00028072t^2$ ). Ein zwischen zwei  
Spiegelglasplatten eingeschmolzener Platindraht konnte mittelst des  
galvanischen Stromes nicht zum Glühen gebracht werden (Schwarz,  
D. 238. 309).

Optische Eigenschaften. Brechung, Zerstreuung, Refraktion  
und Dispersion der Lichtstrahlen sind bei den einzelnen Glassorten sehr  
verschieden, wie folgende Bestimmungen der Refraktionskoeffizienten der  
einzelnen Fraunhofer'schen Linien nachweisen:

Glasarten	Refraktionskoeffizienten							Dispersion	Beobachter
	B	C	D	E	F	G	H		
Flintglas Nr. 13	1,6277	1,6297	1,6350	1,6420	1,6483	1,6603	1,6711	0,0433	Fraunhofer
„ Nr. 3	1,6020	1,6038	1,6085	1,6145	1,6200	1,6308	1,6404	0,0383	„
„ Nr. 30	1,6236	1,6255	1,6306	1,6374	1,6435	1,6554	1,6661	0,0425	„
„ Nr. 23	1,6266	1,6285	1,6337	1,6409	1,6468	1,6588	1,6697	0,0431	„
Faraday's Flintglas . . . .	1,7050	1,7077	1,7148	1,7242	1,7325	1,7498	1,7651	0,0601	Pückler
Faraday's Flintglas . . . .	1,7049	1,7070	1,7144	1,7234	1,7320	1,7486	1,7637	0,0588	Dutirou
Kronglas Nr. 9	1,5258	1,5268	1,5296	1,5330	1,5361	1,5417	1,5466	0,0207	Fraunhofer
„ Nr. 13	1,5243	1,5253	1,5280	1,5314	1,5343	1,5399	1,5447	0,0204	„
Spiegelglas von St. Gobain	—	1,5248	1,5274	—	1,5337	—	—	0,00169	Baille (D. 184.311)
Pelouze's kiesel-säurereiches Glas . . . .	—	1,5150	1,5175	—	1,5236	—	—	0,00166	„
Pelouze's Thonerdeglass Nr. 2	—	1,5115	1,5133	—	1,5210	—	—	0,00185	„
Pelouze's Thonerdeglass Nr. 3	—	1,5130	1,5137	—	1,5211	—	—	0,00177	„
Pelouze's Thonerdeglass Nr. 4	—	1,5143	1,5159	—	1,5224	—	—	0,00154	„
Pelouze's Thonerdeglass Nr. 5	—	1,5153	1,5767	—	1,5232	—	—	0,00153	„
Lamy's Thallium-glas . . . .	1,71 bis 1,965							—	„

Nach Merz (D. 188. 483) ist die Refraktion wie die Dispersion bei Flintgläsern dem Bleigehalt proportional.

	Glasart			Refraktionskoeffizient n	Dispersionskoeffizient $n_D - n_C$
	Kieselsäure	Bleioxyd	Kali		
1	63,5	16,0	20,5	1,529	676
2	55,2	29,7	15,1	1,566	871
3	48,2	40,7	11,1	1,601	1024
4	41,7	49,5	8,8	1,636	1195
5	39,7	53,7	6,6	1,650	1298
6	37,0	57,0	6,0	1,664	1350
7	34,3	60,1	5,6	1,676	1411
8	26,02	68,21	5,76	1,750	1903

Durchschnittlich wird durch Zuwachs von 1% PbO eine Zunahme der Refraktion um 0,0045, der Dispersion um 26 bedingt.

Grunmach fand:

	SG. bei 0°	Brechungs-exponent für D.
Spiegelglas . . . .	2,7250	1,538
Leichtes Flintglas . . .	3,2004	1,573
Schweres Flintglas . . .	3,8781—3,8796	1,650



Borsäurehaltiges Flintglas von Guinand (Feil) hatte SG. 3,417 bei 10° und Brechungsexponenten für:

B	1,7049	D	1,7144	F	1,7319	H	1,7637
C	1,7070	E	1,7234	G	1,7486		

Von Hopkinson (Beibl. A. ch. 1. 680) sind die Brechungsexponenten  $\mu$  verschiedener Gläser für die Linien A, B, C, D, E', b, F(G), G, h, H (wobei D die brechbarere der beiden Na-Linien, C die brechbarste der Mg-Linien und (G) die Wasserstofflinie bei G bedeutet) bestimmt worden. Er gibt die Formel:  $\mu - 1 = a [1 + bx(1 + cx)]$ , worin  $x = \frac{1}{\lambda^2}$  ist. Die Werthe der Konstanten a, b, c sind in folgender Tabelle enthalten:

	Dichte	a	b	c
Hartes Crown Glas . . . . .	2,48575	0,523145	1,3077	—2,33
Weiches „ . . . . .	2,55035	0,5209904	1,4034	—1,58
Titan, Kiesel-Crown Glas . . . . .	2,55255	0,550466	1,5044	—0,93
Extra leichtes Flintglas . . . . .	2,86636	0,549123	1,7064	—0,198
Leichtes Flintglas . . . . .	3,20609	0,583887	1,9605	+0,53
Dichtes „ . . . . .	3,65865	0,634744	2,2694	+1,48
Extra dichtes Flintglas . . . . .	3,88947	0,664226	2,4446	+1,87
Doppelt extra dichtes Flintglas	4,42162	0,727237	2,7690	+2,70

Sehr starkes Lichtbrechungsvermögen besitzt Thalliumglas.

Verhalten des Glases bei hohen Tn. Weit über den S. erh. bildet das Glas eine dünnflüssige Masse, beim Sinken der T. wird es zähflüssig, zum Verarbeiten geeignet und lässt sich zu den feinsten, seidenweichen Fäden ausziehen. Wird geschmolzenes Glas plötzlich abgekühlt, z. B. durch Eintropfen in kaltes H<sub>2</sub>O, so entstehen im Inneren eines solchen Glastropfens bedeutende Spannungen, da die Oberfläche viel schneller erkaltet als das Innere. Die dickeren Theile dieses Glastropfens, sogen. Glasthräne, vertragen einen ziemlich starken Schlag, ohne zu zerbrechen, während das Abbrechen der dünnen Spitze schon eine völlige Zertrümmerung des ganzen Tropfens hervorruft. Schott (D. 216. 75), Vogel (D. 153. 463) und de Luyne (D. 209. 397) nahmen die Spitze der Glasthräne durch Eintauchen in HFl fort, ohne dass die Glasthräne zerfiel. Sie schliessen daraus, dass die Ursache der Stabilität der Glasthränen an der Stelle zu suchen ist, wo der dicke Theil in den Schweif ausläuft; bleibt dieser Theil unverletzt, so bewahrt auch die Glasthräne ihren Zusammenhang. Nach Borus und Stronhalt (l. c. 273, 91) verschwindet die Neigung zum Explodiren, wenn die Oberfläche bis zur Tiefe von 0,55 mm durch HFl fortgeätzt ist. Die sogen. Bologneser Flaschen, kleine, zu einem Kölbchen aufgeblasene Glasmassen, welche durch Hin- und Herschwenken rasch abgekühlt sind, zeigen dieselben Eigenschaften. Ein kleines Steinchen in die dickwandige Flasche hineingeworfen, zertrümmert das Glas.

Um die Sprödigkeit von fertigen Gegenständen abzuschwächen,

werden diese in einem besonderen Ofen langsam abgekühlt. Die Sprödigkeit wird nach Bontemps (Monit. industr. 1847. Nr. 1174; D. 106. 358) gänzlich aufgehoben, wenn das Glas ohne Zusatz von schon einmal verarbeitetem Glase hergestellt ist. Sprödes Glas kann wieder geschmeidig gemacht werden, wenn man es in einem Kessel mit kaltem  $H_2O$  oder Chlorcalciumlsg. oder Oel allmählich zum Sieden erh. und in demselben bis zum Erkalten der Flüss. verweilen lässt. Nach Penot (Monit. industr. 1847. Nr. 1176; D. 107. 285) muss das Glas bis zur völligen Schmelzung erh. werden, um die Spannung seiner Mol. zu verlieren. Hagenbach (P. A. 155. 479; D. 218. 181) und Bontemps empfehlen die Prüfung des Glases auf sein Verhalten zum polarisierten Licht. Zur Erkennung der Homogenität des Glases benutzt Töpler den Schlierenapparat.

**Depression der Thermometer.** Alte Thermometer machen oft andere Angaben als neue. Sie zeigen einen höheren Eispunkt und kehren oft nach dem Erwärmen auf hohe T. ganz allmählich in ihre frühere Lage zurück (thermische Nachwirkung). Diese sogen. Depression beruht auf Spannungserscheinungen im Glase, welche durch die Zusammensetzung bedingt werden. Nach R. Weber (A. B. 1883. 2. 1233) haben reine Bleikaligläser, reine Kalikalk- und reine Natronkalkgläser die geringste Depression, dieselbe wird grösser, sobald das Glas beide Alkalien (K und Na) nebeneinander enthält. R. Weber gibt folgende Tabelle:

	Depression Grad	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	PbO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
1	0	59,83	1,04	0,52	—	27,98	11,08	—
2	0,08	72,04	2,42	8,20	—	—	1,63	15,32
3	0,09	65,42	0,93	13,67	—	—	19,46	—
4	0,09	69,04	0,89	12,21	—	—	18,52	—
5	0,10	56,74	0,66	0,18	—	29,86	12,48	—
6	0,11	65,00	2,04	13,58	—	—	19,51	0,07
7	0,12	72,09	1,45	11,20	0,12	—	1,88	13,41
8	0,15	69,52	3,86	9,13	0,71	—	3,07	13,77
9	0,20	64,48	1,48	5,68	—	12,71	3,55	12,81
10	0,24	70,29	2,29	9,55	—	—	14,51	2,48
11	0,31	75,65	1,34	6,11	—	—	5,68	11,50
12	0,35	74,72	1,35	9,10	—	—	5,86	9,03
13	0,36	66,42	3,35	10,70	0,30	—	14,55	4,57
14	0,37	66,55	1,31	13,37	—	—	15,50	3,07
15	0,40	63,47	1,77	10,10	—	—	12,24	11,95
16	0,40	60,56	1,14	10,21	—	—	3,52	24,45
17	0,48	68,30	1,28	10,41	—	—	8,27	12,08
18	0,61	70,29	2,49	8,68	—	—	12,06	5,38
19	0,66	72,44	1,60	9,23	—	—	11,29	6,00

Wiebe (A. B. 1884. 2. 843; 1885. 2. 1021) bestätigt die Angaben Webers. Das glastechnische Laboratorium von Schott fabriziert ein Normalthermometerglas von folgender Zusammensetzung:

SiO <sub>2</sub> . . . . .	67 °o	CaO . . . . .	7 °o
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	2 „	ZnO . . . . .	7 „
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	2,5 „	Na <sub>2</sub> O . . . . .	14,5 „

Die thermische Nachwirkung der aus diesem Glase gefertigten Thermometer beträgt nur 0,05 bis 0,06°, während sie bei englischem Krystallglase 0,18 bis 0,24° und bei gewöhnlichem Thüringer Glase 0,30 bis 0,40° ausmacht.

O. Schott (Zeitschr. f. Instrumentenk. 1891. 330) bestimmte die niedrigste Tn., bei welcher noch eine Verschiebung der kleinsten Theilchen möglich, d. h. der erste Beginn des Erweichens zu konstatiren ist. Als Massstab dienten ihm stark gespannte, durch Abkühlung ausgezogene Stäbe, welche zwischen zwei Nicols, je nach der Grösse der Spannung eine Anzahl ähnlicher farbiger Ringe wie die optisch einachsigen Krystalle gaben. Versuche wurden an Gläsern folgender Zusammensetzung gemacht:

Gew. Kronglas 682.		Gew. Flintglas 672.		Borosilikat Kron 792.	
K <sub>2</sub> O . . .	16,00	PbO . . .	47,30	K <sub>2</sub> O . . .	10,50
Na <sub>2</sub> O . . .	6,00	K <sub>2</sub> O . . .	8,00	Na <sub>2</sub> O . . .	9,00
CaO . . .	5,10	Na <sub>2</sub> O . . .	0,50	ZnO . . .	2,30
PbO . . .	3,00	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . .	0,30	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	8,50
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	2,50	MnO . . .	0,07	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . .	0,30
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . .	0,40	SiO <sub>2</sub> . . .	43,83	Braunstein .	0,06
MnO . . .	0,10			SiO <sub>2</sub> . . .	69,34
SiO <sub>2</sub> . . .	66,90				

Jenaer Norm.-Therm.-Glas		Borosilikat-Therm.-Glas 59 <sup>III</sup>	
Na <sub>2</sub> O . . . . .	14,00	Na <sub>2</sub> O . . . . .	11,00
ZnO . . . . .	7,00	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	5,00
CaO . . . . .	7,00	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	12,00
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	2,00	MnO . . . . .	0,05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	2,50	SiO <sub>2</sub> . . . . .	71,95
MnO . . . . .	0,20		
SiO <sub>2</sub> . . . . .	67,30		

Die Tn., bei welchen eine Abnahme der Ringe konstatirt wurde, waren

für Kronglas 682 . . . . .	400 bis 410°
„ Flintglas 672 . . . . .	450 „ 360°
„ Borosilikat Kron 792 . . . . .	400 „ 410°
„ Jenaer Norm.-Therm.-Glas . . . . .	400 „ 410°
„ Borosilikat-Therm.-Glas 59 <sup>III</sup> . . . . .	430 „ 440°

Ein ungespanntes Thermometer erscheint bei der Parallel- und Kreuzstellung des Nicols nur hell oder dunkel.

Winkelmann bestimmte die kubischen Ausdehnungskoeffizienten einiger Glassorten an Gefässdilatometern für die Tn. 0 bis 100° wie folgt:

	ungekühlt	gekühlt
Jenaer Normal-Therm.-Glas . . . . .	0,0000244	
Glas 63 <sup>III</sup> von der Zusammensetzung Na <sub>2</sub> O		
18,5%, CaO 8,5%, As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0,3%, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
0,1%, SiO <sub>2</sub> 73,1% . . . . . a)	0,0000289	
„ „ „ „ „ b)	0,0000290	
Glas 59 <sup>III</sup> . . . . . a)	0,0000177	a) 0,0000170
		b) 0,0000170

**Entglasung.** Glas, welches zu langsam erkaltet ist, wird matt, undurchsichtig, sehr hart und leitet die Elektrizität weit besser als gewöhnliches. Réaumur (1727) erh. Glasgegenstände, die mit einem Gemenge von Gips und feinem Sande gefüllt waren, in einer Kapsel im Fayenceofen. Das Glas wurde ganz verändert, undurchsichtig und porzellanartig (Réaumur'sches Porzellan).

Die Trübung beruht auf einer Ausscheidung und Kryst. von Silikaten bei dem langsamen Uebergange aus dem geschmolzenen in den festen Zustand. Früher nahm man als Ursache der Entglasung einen Verlust an Alkali an (Kersten, J. pr. 29. 145 und Dumas, Dumas' Handb. der angew. Chem. 2. 598). Nach Pelouze (C. r. Juni 1855. Nr. 26; D. 137. 182), Otto (Graham Otto II. 2. 533) und Splittgerber (P. A. 76. 566; D. 113. 28) findet nur eine sehr geringe Gewichtsveränderung beim Entglasen statt. Terreil (Z. 1857. 191; C. r. 45. 693; W. J. 1871. 318; D. 148. 58), Wiese (D. 204. 390; Ch. C. 1872. 118) und Gröger (D. 242. 297) weisen nach, dass entglastes und unverändertes Glas dieselbe Zusammensetzung haben. Pelouze und Siegwart (D. 205. 55) bestätigen dies und halten die Entglasung für eine physikalische Veränderung.

Entglastes Glas ist etwas dichter als durchsichtiges und ist ein schlechter Wärmeleiter. Nach Dumas ist entglastes Glas unschmelzbar, nach Pelouze schmilzt es fast ebenso leicht wie das amorphe. Die Entglasung tritt um so leichter ein, je komplizirter die Zusammensetzung des Glases ist; rohes, grünes Fensterglas, welches ausser Kali, Natron, Kalk auch bedeutende Mengen Thonerde und Eisenoxyd enthält, wird leicht in Réaumur'sches Porzellan verwandelt. Schwerer entglast weisses und noch schwerer bleihaltiges Flintglas. Pelouze (D. 184. 310) hält einen hohen Gehalt an  $\text{SiO}_2$  und  $\text{MgO}$ , Bontemps (D. 184. 324) einen hohen Gehalt an  $\text{CaO}$  für der Entglasung günstig; Leydolt (C. r. 34. 565; P. A. 21. 494) hat im gewöhnlichen, amorphen Glase auch Krystalle aufgefunden. Peligot (D. 213. 329) nimmt beim Entglasen die Ausscheidung bestimmter Silikate von der Zusammensetzung des Pyroxens, Benrath von der des Oligoklas neben freier  $\text{SiO}_2$ , Gröger (D. 218. 151) die von Calciumsilikat ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) an. Nach Hock entglasen meist kalireiche Gläser.

**Chemische Eigenschaften.** Normales Glas soll den Einflüssen der Luft und Feuchtigkeit widerstehen, was jedoch nur bis zu einer gewissen Grenze stattfindet. Die Feuchtigkeit wirkt allmählich zersetzend auf Glas ein, es wird demselben Alkali entzogen und Kieselsäurehydrat abgeschieden, welches ein Mattwerden des Glases verursacht. Das Glas überzieht sich allmählich mit einer ziemlich dichten Haut, die häufig abblättert, was bei guten Gläsern allerdings erst nach Jahrhunderten stattfindet. Wärme befördert diese Zersetzung sehr, die abgelagerte Schicht von Kieselsäurehydrat bewirkt durch Lichtbrechung ein Irisiren. Nach Geuther (W. J. 1856. 166) war die Zusammensetzung eines antiken Gefässes von grünlichweissem Glase (1819 in Rom aufgefunden):

	Rinde	Glasmasse
SiO <sub>2</sub> . . . . .	48,8	59,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	3,4	5,6
CaO . . . . .	11,3	7,0
MgO . . . . .	6,8	1,0
FeO . . . . .	11,3	3,5
MnO . . . . .	Spur	Spur
Na <sub>2</sub> O . . . . .	—	21,7
K <sub>2</sub> O . . . . .	—	3,0
H <sub>2</sub> O . . . . .	19,3	—

Nach Bunsen (P. A. [2] 20. 545; 24. 321; B. 18c. 249) wird diese Zersetzung dadurch bewirkt, dass Glas an seiner Oberfläche H<sub>2</sub>O kondensirt, welches erst bei einer T. von 500° entweicht. Unter dem Einflusse der Kapillarkraft nimmt das kondensirte H<sub>2</sub>O bis zu seinem 2155fachen Vol. CO<sub>2</sub> auf, welche mit dem H<sub>2</sub>O in Gemeinschaft zersetzend einwirkt. Nach Pfaundler (A. ch. [2] 493; B. 18c. 233) wirkt CO<sub>2</sub> unter einem Drucke von 50 Atm. und im Lichte stark zersetzend auf Glas ein. Eine 109tägige Einwirkung hatte 5,83% der gesammten Glasmasse zersetzt (A. ch. [2] 161; B. 19c. 279). Nach E. Warburg und Ihmori (l. c. [2] 27. 481) ist die Kondensation des H<sub>2</sub>O an der Oberfläche des Glases auf hier vorhandenes freies Alkali zurückzuführen, und soll diese Kondensation nach dem Auskochen des Glases mit H<sub>2</sub>O nicht mehr stattfinden. Vogel und Reischauer (D. 152. 181) beobachteten, dass gute Gläser, die zu Linsen geschliffen waren, beim geringsten Erwärmen ein Erblinden der Oberfläche und Abblättern kleiner Lamellen zeigten. Es hatte sich ein wasserhaltiges Silikat gebildet, welches beim Erwärmen die Ausscheidung bewirkte. Reine Kaligläser sollen vorzugsweise diese Eigenschaft zeigen.

Weber (D. 171. 129; P. A. [2] 6. 435) führt das rasche Erblinden des Glases auf einen zu starken Alkaligehalt zurück, und setzt das Glas zur Prüfung seiner Dauerhaftigkeit Dämpfen von HCl aus. Ein nach dem Trocknen auftretender Beschlag, der sich leicht abwischen lässt, deutet auf fehlerhaftes Glas. Mylius (W. J. 1889. 791; B. 22. 310) prüft die Angreifbarkeit durch eine Lsg. von 0,1 g Eosin in 100 ccm mit H<sub>2</sub>O gesättigtem Aether. Je nach der Angreifbarkeit bedeckt sich die Oberfläche mit einer mehr oder weniger stark gefärbten Schicht, die bei sehr schlechten Gläsern matt und undurchsichtig ist.

Manche Gläser sind schon beim Verlassen des Kühlofens trübe, was auf eine Verdichtung der verdampften Alkalisalze zurückzuführen ist. Siegwart (D. 205. 51) wies in dem Waschwasser solcher Gläser eine bedeutende Menge Natriumsulfat nach. Heisses H<sub>2</sub>O wirkt stärker auf Glas ein als kaltes. Bei hoher T. und Druck zersetzt H<sub>2</sub>O das Glas vollständig. Es resultirt nach wochenlanger Einwirkung eine kaolinartige Masse, welche viele kryst. Theilchen enthält (Daubrée, Ann. min. [5] 12. 297 [1857]; C. r. 45. 129; W. J. 1858. 244). Lenssen (J. pr. 85. 95; W. J. 1862. 351) beobachtete eine vollständige Entglasung in dem Manometerrohr eines Dampfkessels. Nach Pelouze (C. r. 43. 117) werden 10 bis 33% eines feinen Glaspulvers beim Kochen mit H<sub>2</sub>O zersetzt, beim längeren Liegen an der Luft braust das Pulver mit Säuren wie

kohlensaure Salze auf. Eine wässrige Lsg. von Phenolphthalein färbt sich beim Schütteln mit Glaspulver sofort roth (alkal. Reaktion), Libellenröhren, die mit wasserhaltigem Aether gefüllt sind, werden bald im Innern rauh, wodurch die Beweglichkeit der eingeschlossenen Luftblase verringert wird; oft werden sie ganz undurchsichtig. Nach R. Weber (B. 21. 3448) zeigte sich die Einwirkung bei einigen Gläsern von der Zusammensetzung:

	1	2	3
SiO <sub>2</sub> . . . .	69,00	65,42	69,93
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	0,89	0,93	0,94
CaO . . . .	12,21	13,67	4,56
K <sub>2</sub> O . . . .	18,52	19,76	7,27
Na <sub>2</sub> O . . . .	—	—	17,30

folgendermassen. Das kalkarme, sehr weiche Glas Nr. 3 zeigte schon nach einem Monat sowohl bei einer Füllung mit wässrigem, wie auch mit über Chlorcalcium und Aetzkalk rektifizirtem Aether die obigen Ausscheidungen. Nr. 2 verhielt sich gegen wässrigen Aether ebenso, während der rektifizierte Aether das Rohr mehr als sechs Monate unverändert und erst nach Jahresfrist wenig angegriffene Stellen hervortreten liess. Nr. 1 wurde von wasserhaltigem Aether auch angegriffen, widerstand aber dem rektifizirten dauernd. F. Mylius (W. J. 1888. 779) kochte grobes Glaspulver fünf Stunden lang mit H<sub>2</sub>O und stellte nach der Zahl der gelösten Alkaliäquivalente folgende Löslichkeitsskala auf. Das Thermometerglas 16 aus Jena ist als Einheit angenommen:

	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	PbO	ZnO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Löslich- keitsskala
Kaliwasserglas . . .	3,4	27,1	—	0,2	—	—	—	—	—	69,3	—	291
Natronwasserglas . .	24,3	—	—	2,3	—	—	—	—	—	73,4	—	196
Gelbes, alkalireiches Glas . . . . .	15,4	13,2	5,4	1,8	3,9	0,05	—	—	—	60,5	—	34
Thüringer Glas . . .	16,5	6,6	3,5	3,0	0,3	—	—	—	—	70,4	—	19
Desgl. von Tittel & Co.	14,3	7,1	6,2	0,4	0,2	0,2	—	—	—	71,5	—	8
Fensterglas . . . .	16,7	—	7,5	0,8	—	—	—	—	—	74,9	—	8
Bleiglas Nr. 249 aus Jena . . . . .	6,0	12	—	—	0,08	1,0	19,7	—	—	61,12	0,1	6
Böhmisches Glas von Kavalier . . . . .	1,4	13,3	6,8	0,5	—	—	—	—	—	78,3	—	2,4
Bleikrystallglas aus Ehrenfeld . . . . .	0,6	12,1	—	—	—	0,06	31,2	—	—	56,0	—	1,4
Thermometerglas Nr. 16 aus Jena . . . . .	14,0	—	7,0	2,5	—	—	—	7,0	2,0	67,5	—	1,0
Zinkglas Nr. 362 aus Jena . . . . .	7,0	13,0	—	—	0,02	—	—	10,0	4,0	65,58	0,4	0,8
Bleiglas Nr. 434 aus Jena . . . . .	1,0	8,3	—	—	0,04	—	36,8	—	—	53,66	0,2	0,6
Desgl. Nr. 484 aus Jena	0,2	7,3	—	0,5	0,05	—	47,0	—	—	44,75	0,2	0,2
Bleisilikat aus Jena .	Spur	Spur	—	—	—	—	78,3	—	—	21,7	—	—

Nach Mylius und Förster (B. 22. 1092) sind die Wirkungen des H<sub>2</sub>O auf Glas verschiedener Zusammensetzung folgende: Wasser-

glas zersetzt sich mit  $H_2O$  in freies Alkali und Kieselsäure, von welcher ein Theil hydratisirt und dadurch gelöst wird; Kaligläser sind löslicher als Natrongläser, die Unterschiede schwinden in dem Masse, als die Gläser reicher an Kalk werden; die Widerstandsfähigkeit von Glas gegen  $H_2O$  wird durch das Vorhandensein von Doppelsilikaten von  $CaO$  und  $Na_2O$  oder  $K_2O$  bedingt, in heissem  $H_2O$  sind die bleihaltigen Flintgläser am wenigsten lösl.; die relative Angreifbarkeit der Gläser durch heisses  $H_2O$  ist von derjenigen durch kaltes  $H_2O$  verschieden. Dieselben (Zeitschr. f. Instrumentenk. 1891. 311 und 375) untersuchten das Verhalten von Flaschen und Kolben (zum chemischen Gebrauche) gegen  $H_2O$  und fanden bei öfterem Behandeln derselben Gefässe mit  $H_2O$  eine Abnahme an gelöstem Alkali, z. B.:

		1 Tag	2 Tage	4 Tage
Flasche	3	3,1	0,7	0,4
"	8	34,0	10,1	1,6
"	9	49,9	11,1	5,3

$H_2O$  von  $80^\circ$  löste von denselben Flaschen:

		1 Std.	3 Std.	6 Std.	10 Std.
Flasche	3	8,7	2,5	1,7	1,7
"	8	62,6	15,0	10,5	9,6
"	9	87,6	18,5	14,8	12,5

Die Analyse der besten Glaskolben ergab:

	1	2	3	4
$CaO$ . . . .	9,9	7,2	7,6	8,2
$K_2O$ . . . .	4,4	3,6	6,7	5,5
$Na_2O$ . . . .	9,3	10,1	6,4	9,2
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$ .	1,0	0,3	0,2	0,6
$SO_3$ . . . .	75,4	78,8	79,1	76,5

An feuchter Luft bedeckt sich die Glasoberfläche mit einer alkalischen Lsg., welche beim Trocknen Kryst. von  $Na_2CO_3$  oder  $K_2CO_3$  absetzt, durch Abspülen mit  $H_2O$  lassen sich diese Beschläge entfernen. Den Angriff des Glases durch  $H_2O$  kann man nach E. Pfeiffer (A. 44. 239) durch die Zunahme der elektrischen Leitungsfähigkeit des  $H_2O$  in Berührung mit Glas feststellen. Kohlrausch (B. 1891. 3561; Zeitschr. f. angew. Chem. 1892. 86) benutzt das Leitungsvermögen, welches das  $H_2O$  annimmt, als Hilfsmittel zur Verfolgung des Lösungsvorganges; er fand für einige Lsgn. von Gläsern mittelst Eindampfens der Lsg. den Faktor:

	mg-l		mg-l
Schlechtes Flaschenglas . .	0,48	Gehlberger Glas . . .	0,9
Mittleres " . . .	0,63	Jenaer Normalglas . .	0,73
Bestes " . . .	1,8	Böhmisches Kaliglas . .	2,2
Schlechtes Thüringer Glas .	0,4	Sehr lösl. Kali-Kronglas .	0,41
Mittleres " . . .	0,7	Sehr lösl. Bor-Flintglas .	5,2
Gutes " . . .	0,8		

Demnach würden schlechtere Gläser theilweise freies Alkali in Lsg. geben, bessere einen Ueberschuss von  $SiO_2$ , Borflintglas einen grossen

Ueberschuss von Borsäure. Der Gehalt des Glases an Alkali bedingt die Löslichkeit, doch scheint diese auch bei zu grossem Gehalt an  $\text{SiO}_2$  zu wachsen.

Nach Emmerling (A. 150. 257; D. 194. 251) ist die Einwirkung von kochendem  $\text{H}_2\text{O}$  oder kochenden Lsgn. bei neuen Gefässen in den ersten Stunden etwas grösser und nimmt bei längerem Gebrauch ab. Sie ist innerhalb gewisser Zeitgrenzen proportional mit der Zeit, proportional der Oberfläche, auf welche die Flüss. wirkt, und unabhängig von der Menge der innerhalb einer bestimmten Zeit verdampfenden Flüss. Sie nimmt rasch ab mit der T. der Lsg.

Alkalien, besonders konz. Lsgn. derselben, greifen Glas sehr stark an. Säuren mit Ausnahme von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wirken weniger auf Glas als  $\text{H}_2\text{O}$ . Salze, deren Säuren unlösl. Kalksalze bilden, wie Natriumsulfat, -phosphat, -karbonat, Ammoniumoxalat, wirken stark ein. Salze, deren Säuren lösl. Kalksalze bilden, greifen Glas weniger an als  $\text{H}_2\text{O}$ ; mit wachsender Konzentration nimmt die Wirkung ab. Kaliglas ist gegen Säuren widerstandsfähiger als Natronglas. Kolben von 600 bis 700 ccm Kapazität, deren Glas enthielt: 73,79  $\text{SiO}_2$ , 0,58  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,68  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,32  $\text{MnO}$ , 8,61  $\text{CaO}$ , 0,12  $\text{MgO}$ , 13,94  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0,60  $\text{K}_2\text{O}$ , gaben, wenn darin 400 ccm folgender Flüss. 1 Stunde gekocht wurden, ab:

$\text{H}_2\text{O}$	. . . . .	0,0021 bis 0,0022	g
$\text{HCl}$ (11%)	. . . . .	0,00044	„ 0,00029
$\text{NH}_3$ (9%)	. . . . .	0,0029	„ 0,0033
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (2,5%)	. . . . .	0,0038	„
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (5%)	. . . . .	0,0044	„
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (25%)	. . . . .	0,0036	„
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (1%)	. . . . .	0,0329	„ 0,0355
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (0,25%)	. . . . .	0,0171	„ 0,0189
$\text{KOH}$ (0,25%)	. . . . .	0,0115	„
$\text{KCl}$ (10%)	. . . . .	0,0014	„ 0,0017
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (2%)	. . . . .	0,0060	„

Die Angreifbarkeit des Glases durch  $\text{H}_2\text{O}$  ist ferner von Tollens (B. 9. 1540), R. Weber (l. c.), Cowper (B. 15. 2224), Bohlig (Zeitschr. f. anal. Chemie 23. 518), Kreuster und Henzold (B. 17. 34), Eggers (W. J. 1884. 627), Wartha (Zeitschr. f. anal. Chemie 24. 220), Schott (D. 273. 42) untersucht worden.

$\text{HF}$  löst Glas sehr leicht auf. Trockene Ammoniaksalze wirken beim Erhitzen ein (Marchand, P. A. 42. 556), Kalkwasser greift Glas bei  $45^\circ$  an (Lamy, P. A. [2] 14. 155). Eine Brechweinsteinlsg. schied Antimonoxyd aus, braunes Glas gab an eine Lsg. von salzsaurem Morphin soviel Alkali ab, dass Morphin auskryst. (E. Mylius, A. P. [3] 23. 141). Vergl. auch Cowper (Fr. 23. 50), Bohlig (Fr. 23. 518), Kreusler und Henzold (B. 17. 34).

Unter dem Einfluss des Lichtes färben sich gewisse farblose Gläser allmählich gelblich, ziegelroth, violett bis purpurfarben; im Dunkeln bleibt Glas farblos. Verschiedene Glasarten zeigen verschiedenes Verhalten gegen Licht, weisses Bleikrystallglas, Flintglas und solches Glas, welches einen bläulichen Farbenton besitzt, ist unempfindlich (Faraday, Pelouze, D. 184. 319, Gaffield, D. 191. 81; 242. 447), Bontemps, l. c. 184. 325; 195. 64). Nach Pelouze beruht die Gelb-



färbung auf einer Umwandlung des vorhandenen Natriumsulfats durch FeO in Natriumsulfid, welches schon in geringen Mengen gelb färbt. Beim Erhitzen findet die umgekehrte Reaktion statt. Die Violett- bis Purpurfärbung entsteht nach ihm durch  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , welches O an MnO abgibt und dieses zu  $\text{MnO}_2$  und  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  oxydirt, in der Glühhitze soll  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  durch FeO zu MnO reduziert werden. Bontemps erklärt die Gelbfärbung durch die Oxydation des FeO zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , die Violettfärbung durch Bildung von  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Nach Gaffield ist die Färbung durch gleichzeitiges Vorhandensein von Eisen- und Manganoxiden bedingt, nach Knapp (Lehrb. d. chem. Techn. 2. 12) finden hier ähnliche Vorgänge statt, wie beim Anlaufen des Gold- und Kupferglases.

Zusammensetzung fehlerhafter Gläser nach Muspratt (1891) (s. Tabelle S. 136 und 137).

### Die einzelnen Glassorten.

Grünes Hohlglas, Flaschenglas. Bei diesem Glase müssen Sand, Kalk und  $\text{Na}_2\text{O}$  resp.  $\text{K}_2\text{O}$  in einigermaßen richtigem Verhältnisse stehen, Ueberschuss von Alkalien, Thonerdesilikat oder  $\text{SiO}_2$  verursachen eine leichte Zersetzbarkeit, schon durch die Säuren des Weines, oder ein leichtes Entglasen. Die angewandten Rohmaterialien können von geringer Qualität sein, als Entfärbungs- oder Färbungsmittel dienen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , MnO und Nickeloxyl.

#### Glassatz zu grünem Glase:

Sand . . . . .	100	100	100	100
Ausgelaugte Holzasche . . . . .	165	250	50	—
Frische Holzasche . . . . .	35	—	300	—
Vareksoda . . . . .	35	—	—	—
Kochsalz . . . . .	—	—	—	15
Kalk . . . . .	—	—	—	20
Kalkächer . . . . .	—	72	—	—
Lehm . . . . .	80	—	—	—
Feldspath . . . . .	—	—	—	200
Eisenschlacken . . . . .	—	—	—	125
Glasscherben . . . . .	100	—	—	—

Die Glassätze sind sehr verschieden; Benrath (D. 202. 425) stellte ein Barytglas nach folgendem Satze dar: Sand 1000, Schwerspath 785, Glaubersalz 435, Kohle 80. Statt des Kalkes wird auch Fluorcalcium verwendet (Richters, D. 191. 301).

Analysen von grünem Hohlglas s. Tabelle S. 138.

Halbweisses und weisses Hohlglas. Nicht so stark gefärbt wie das obige Glas, vielfach farblos, ist entweder ein Na-Ca-Silikat, ein Ka-Ca-Silikat oder ein Gemenge von beiden. Na verleiht dem Glase einen schwach bläulichen Schimmer, daher werden bei den

	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	MnO	PbO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	
Spiegelglas bläulich . . . . .	65,16	2,47	22,31	4,69	Spur	Spur	—	3,39	—	—	Vogel u. Reisch- auer (D. 152. 181)
Fensterglas fleckig . . . . .	66,47	5,61	18,79	5,60	—	—	—	3,10	—	—	"
Flaschenglas . . . . .	49,00	2,00	7,25	24,75	2,00	—	—	10,10	4,10	—	Warrington
Flintglas . . . . .	75,24	—	12,51	1,48	—	—	10,48	Spur	Spur	—	Waldstein
Wasserstandglas durch Dampf zerstört	72,63	14,86	—	9,92	—	—	—	2,07	—	Spur	Sieghart (D. 205. 48)
Alte blinde Scheibe . . . . .	69,37	21,11	—	7,54	—	—	—	1,55	—	0,40	"
Opalisirendes Spiegelglas . . . . .	73,70	17,18	—	6,53	—	—	—	1,89	—	0,70	Benrath (D. 203. 20)
Undurchsichtiges Glas . . . . .	73,64	16,54	—	7,85	—	—	—	1,59	—	0,38	"
										Verhältnis von CaO . K <sub>2</sub> O SiO <sub>2</sub> : MgO . Na <sub>2</sub> O 14,6 : 1 : 3,2 12,5 : 1 : 2,5 8,2 : 1 : 2	R. Weber (D. 232. 348; A. ch. [2] 6; Z. 1879. 530)
Nr. 1. Fensterglas Beschlägt an der Luft mit Feuchtigkeit; mit feinen Haarrissen be- deckt. Durch HCl weisse Beschläge.	70,74	3,21	20,01	4,50	0,09	—	—	—	1,50	—	
Nr. 2. "	70,15	—	22,68	5,22	0,13	—	—	—	1,74	—	
Nr. 3. "	66,44	—	25,16	7,24	0,23	—	—	—	0,84	—	
Nr. 4. Erblindete Scheiben Mit HCl starke Beschläge.	64,36	—	23,75	8,27	0,22	—	—	—	2,85	7 : 1 : 1,6	"
Nr. 5. "	64,55	—	23,56	8,74	0,32	—	—	—	2,73	6,6 : 1 : 1,5	"
Nr. 6. Fensterscheiben An der Luft noch nicht erblindet, aber stark feucht werdend. Mit HCl starke Beschläge, beim Erhitzen rauh.	63,62	1,96	24,58	7,88	0,09	—	—	—	1,48	7,5 : 1 : 2	"
Nr. 7. "	64,64	1,75	22,92	8,14	0,14	—	—	—	1,68	7,4 : 1 : 1,8	"
Nr. 8. "	62,06	—	26,86	8,40	0,12	—	—	—	2,10	6,9 : 1 : 2	"
Nr. 9. "	63,95	—	25,77	7,91	0,10	—	—	—	2,01	7,5 : 1 : 2	"

Nr.	Verfahren	68,90	22,16	9,11	0,97	—	—	—	—	3,80	6,9:1:1,4	Weber
Nr. 11.	Glaschne (durch Kochen mit H <sub>2</sub> O stark angegriffen)	63,40	19,86	13,75	—	—	—	—	—	2,67	4,3:1:0,85	"
Nr. 12.	Spiegelglas (feucht beschlagend, vollständig zerklüftet)	62,78	16,44	5,51	0,23	—	—	—	—	2,57	10:1:3,6	"
Nr. 13.	Glascheibe (mit Krystallanflügen bedeckt, mit HCl starker Beschlag)	66,64	1,05	7,38	0,11	—	—	—	—	2,67	8,4:1:2,8	"
Nr. 14.	Glascheiben	70,42	20,74	5,71	0,42	—	—	—	—	2,14	10,4:1:8	"
Nr. 15.	Mit Krystallanflügen bedeckt; mit HCl starker Beschlag, rauhe beim Erhitzen.	70,00	18,71	7,47	0,22	—	—	—	—	3,45	8,4:1:2,2	"
Nr. 16.	"	74,21	16,45	3,95	0,65	—	—	—	—	0,88	14,8:1:3,5	"
Nr. 17.	"	72,66	16,57	4,26	—	—	—	—	—	1,44	16:1:4	"
Nr. 18.	"	74,29	13,74	3,49	—	—	—	—	—	1,23	19,8:1:4,7	"
Nr. 19.	Bruchstücke eines venetianischen Bechers; zerflüsslicher Krystallanflug	71,33	19,27	3,21	1,16	—	—	—	—	2,14	13,7:1:4	"
Nr. 20.	Glocke (rauhes Ueberzug beim Erhitzen)	75,80	18,25	1,76	—	—	—	—	—	1,36	40:1:9,9	"
Nr. 21.	Hofthürscheibe (reifartiger Beschlag)	69,38	19,70	7,23	0,25	—	—	—	—	2,14	8,5:1:2,4	"
Nr. 22.	Glasglocke (beschlägt nach sechs Monaten)	74,88	17,70	5,81	0,40	—	—	—	—	1,36	12:1:2,7	"
Schlechte	Weinflasche	53,15	14,83	3,21	0,84	Spur	—	—	—	13,14	—	Eggers (Z. 1884. 627)
Mittelmässig	gute Flasche	55,02	12,11	3,59	1,04	"	—	—	—	12,11	—	"
Ziemlich	gute Flasche	56,34	11,44	3,46	1,15	"	—	—	—	11,34	—	"

	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	MnO	PbO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	
Glas von Sauvigny . . . . .	60,00	3,10		22,30	—	1,20	—	4,00	8,00	—	Berthier
Champagnerflasche von Böhmen . .	58,40	9,90	1,80	18,60	—	—	—	8,90	2,10	—	Mauméné
Feldspath-, Flusspath- und Flaschen- glas . . . . .	55,20	6,99	2,85	15,40	1,08	2,79	—	3,60	11,00	—	Hagemann und Jörgensen (D. 213. 223)
Grünglas, Thierseenhütte bei Riga . .	69,82	18,28	1,50	7,82	—	—	—	258		—	Benrath (W. J. 1868. 376)
Flaschenglas aus Hochenschlacken .	58,4	11,7		18,6	—	—	—	11,0		—	Britten (W. J. 1878. 574)
Grünes Flaschenglas, Frankreich . .	65,92	3,75		16,06	—	—	—	14,27		2,55	Macagno (I. c., D. 231. 146)
" " Italien . . . . .	58,52	4,48		28,15	—	—	—	7,21		—	"
Dunkelgrünes Flaschenglas, Frankreich	58,86	2,86		23,36	—	—	—	14,92		1,27	"
Französisches Flaschenglas neuester Fabrikation . . . . .	62,54	4,73	0,94	20,47	5,41	4,73	—	1,34	4,42	0,10	Henrievaux (W. J. 1885. 566)
Champagnerflasche . . . . .	60,40	5,70	—	23,48	1,10	Spur	—	1,20	8,12	13,37	A. Frank (W. J. 1888. 780)
Rothweinflasche . . . . .	56,71	7,32	—	24,32	0,54	"	—	1,38	9,73	16,03	"
Mineralwasserflasche . . . . .	57,37	5,43	—	23,87	0,43	"	—	2,25	10,60	17,46	"
Rheinweinflasche von braunem Siemens- schem Glase . . . . .	56,66	10,35	—	13,94	Spur	7,55	—	10,25	16,88	—	"

feinsten Sorten, wie Kronglas, nur Ka-Salze angewendet. Die Rohmaterialien müssen ziemlich frei von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sein, der Sand wird zur Entfernung von Thontheilchen geschlemmt, glimmerreiche Sande sind für bessere Glassorten untauglich. Das Na für weisses Glas liefert  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , für halbweisses  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Guhrauer, D. 215. 358) oder NaCl. Die Grünfärbung durch Fe verdeckt man durch Braunstein und Nickel-oxyd oder Smalte, letztere ertheilt dem Glase eine bläuliche Färbung. Bei Verwendung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  schmilzt man zunächst, um Reduktion des Braunsteins zu  $\text{MnO}$  vorzubeugen, den Satz aus Sand,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Kohle besonders, giesst die Schmelze in  $\text{H}_2\text{O}$  und lässt die Glasmasse trocknen. Dieses sogen. Calcinglas wird dann mit Braunstein und Glasbrocken zum zweiten Male geschmolzen.

#### Glassatz für Natrongläser aus Glaubersalz:

	Solintafeln		Weisses Hohlglas		
Sand . . . . .	100	60,3	100	100	100
Glaubersalz . . . .	50	26,8	24	44	50
Kalk . . . . .	20	10,8	20	16	12—20
Kohle . . . . .	2,65	2,1	—	3	4 $\frac{1}{4}$
Glasbrocken . . . .	—	—	12	20—100	—

#### Glassatz für halbweisses Glas:

Sand . . . . .	100	100	100
Pottasche . . . . .	30—35	—	50—60
Rohe kalkhaltige Soda . .	—	100	—
Kalk . . . . .	17	—	10—12
Asche . . . . .	110—120	—	—
Braunstein . . . . .	$\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ —1	$\frac{1}{2}$
Glasbrocken . . . . .	—	100	60—66

Kirn (Journ. techn. u. ökon. Chemie 17. 149 und Prechtl's Encyklopädie 6. 584) ersetzt ein Theil der Pottasche durch NaCl und wendet dann Kalkhydrat als besseres Zersetzungsmittel des NaCl an.

#### Glassatz für weisses Hohlglas:

Sand . . . . .	100	100	100
Pottasche . . . . .	54	65	41,4
Kreide . . . . .	15	—	—
Kalk . . . . .	—	6	17,5
Glasbrocken . . . . .	100	100	—
Braunstein . . . . .	1	$\frac{1}{2}$	—

Jäckel (Jahrb. d. polyt. Inst. Wien 9. 424) ersetzt die Pottasche durch Feldspath.

Glas für chemische Laboratorien. Die Natriumcalciumsilikate übertreffen die Kaliumcalciumsilikate bei Weitem an Widerstandsfähigkeit gegen  $\text{H}_2\text{O}$ , Säuren und Alkalien, ferner zeigen die aus ersteren gefertigten Thermometer geringe Depressionerscheinungen. Es ist daher bei der Fabrikation solcher Gläser stets nur  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in den Satz zu nehmen

und hat man auch einen Ueberschuss an Alkali zu vermeiden. Glasapparate, welche zum Erhitzen von Flüssigkeiten dienen sollen, müssen eine gleichmässige Wandstärke haben. Ueber die Zusammensetzung von Gläsern für chemische Geräte siehe R. Weber (Zeitschr. f. angew. Chem. 1891. 662; Sprechsaal 1891. 261; W. J. 1879. 530).

**Böhmisches Glas. Kronglas, Krystallglas.** Ein Kalikalksilikat, vollkommen farblos, leicht, hart und schwer schmelzbar. Zur Fabrikation sind nur ganz reine Rohmaterialien, als Brennmaterialien Gasfeuer oder Holz zu verwenden. Gehalt an  $\text{SiO}_2$  muss möglichst hoch sein und die Abkühlung des Glases sehr langsam vor sich gehen.

Glassatz nach Dumas und Knapp:

Sand . . . . .	100	100	100	100
Gereinigte Pottasche . .	56—60	30	60	75
Kohlensaurer Kalk . .	8	18	20	50

Nach Stein für böhmisches Kaliglas:

Quarz . . . . .	100	100	100	100
Pottasche . . . . .	50	60	50	35
Gelöschter Kalk . . . .	15	20	—	15
Kreide . . . . .	—	—	20	—
Kalisalpeter . . . . .	—	1	1,5	—
Arsenik . . . . .	0,25	0,5	1,5	—
Braunstein . . . . .	—	—	$\frac{1}{2}0$	$\frac{1}{3}$

**Halbkrystall.** Enthält Mischungen von Soda und Pottasche in gleichem Aequivalentverhältniss im Glassatz. Z. B.

Sand . . . . .	100
Pottasche . . . . .	29
Soda . . . . .	17
Kreide . . . . .	$12\frac{1}{2}$

Stass (D. 188. 163) empfiehlt folgenden Satz:

$\text{SiO}_2$ . . . . .	77,0
$\text{K}_2\text{O}$ . . . . .	7,7
$\text{Na}_2\text{O}$ . . . . .	5,0
$\text{CaO}$ . . . . .	10,3

Dieses Glas widersteht der Einwirkung von Säuren vollkommen.

Nach Weber's (D. 115. 206) Analysen enthält:

	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Nr. 38. Spiegelglas, gutes Glas . . . .	78,58	11,7	—	16,07	0,80	1,01
Nr. 40. Böhmisches Schleifglas . . . .	75,81	4,84	11,39	7,38	0,10	1,01
Nr. 43. Optisches Glas . . . . .	70,07	2,00	15,03	12,13	0,32	1,02

## Nach Dumas:

	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Böhmisches Glas . . .	69,40	—	11,80	9,20	—	9,60
Böhmische Verbrennungs- röhren, ältere . . . .	75,14	—	12,91	10,63	0,22	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,36 *)
Böhmische Verbrennungs- röhren, neuere . . . .	76,41	1,38	10,96	9,77	—	0,89
Böhmische Verbrennungs- röhren . . . . .	74,19	1,87	13,13	9,39	0,36	0,49**)

\*) Königsl-Weisberg (D. 232. 191).

\*\*) Glastechn. Labor. Jena (W. J. 1884. 627).

Dies Glas dient zu Verbrennungsröhren in der organischen Elementaranalyse, geschliffen zeigt es sehr schönen Glanz.

Scheiben- oder Fensterglas, Tafelglas. Unterscheidet sich hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung nicht von den besseren Hohlgläsern. Man verwendet in neuerer Zeit fast ausschliesslich Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu diesen Gläsern.

## Glassatz mit Soda oder Glaubersalz:

Sand . . . . .	100	100	100	100
Kreide . . . . .	27 1/2	33	—	35—40
Kalk . . . . .	—	—	25	—
Soda . . . . .	21	38	—	28—35
Glaubersalz . . . .	11	4	50	—
Arsenik . . . . .	0,4	0,5	—	0,2
Braunstein . . . .	—	—	—	0,25
Glasscherben . . .	80	100	100	60—180
Kohle . . . . .	—	—	4	—

## Zusammensetzung weisser Natrongläser:

	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	MnO	PbO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO	
Französ. Glas . . .	69,65	15,22	—	13,31	—	—	—	1,82	—	—	Dumas
„ „ . . .	69,25	11,30	—	17,25	—	—	—	2,20	—	—	„
„ „ . . .	68,55	12,88	—	16,17	—	—	—	2,40	—	—	„
Engl. „ . . .	69,00	11,10	—	12,50	—	—	—	7,40	—	—	„
Französ. Spiegelglas	72,00	17,00	—	6,40	—	—	—	1,90	2,60	—	Berthier
„ „ . . .	76,00	17,00	—	6,00	—	—	—	1,00	—	—	Tassaers
Saarbrücken . . .	71,27	12,50	—	14,13	—	—	—	1,44	0,21	—	Sieglwart
Petersburg . . .	71,27	20,10	—	8,14	—	—	—	1,98	—	—	(D. 205. 47) Benrath

Spiegelglas ist meist Natronglas, welches gegossen und je nach der Verwendung geschliffen und polirt wird (Muspratt, Braunschweig 1891; Daglish, D. 174. 262; Newton, D. 145. 106).

Die Materialien bestehen gewöhnlich aus reinem Sand, Kalk und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Pottasche wird nicht zu gegossenem Spiegelglas verwendet, weil sie die Schmelzbarkeit der Masse verringert. Der Glasaussatz besteht aus:

	nach Pelouze (D. 184. 311)	St. Gobain	nach Jäckel (D. 161. 109)
			zu Münsterbusch
Sand . . . .	100	100	100
Glaubersalz . .	—	37	38,5
Soda . . . .	35	—	—
Kalkstein . . .	17	37	38,5
Holzkohle . . .	—	2--3	2,5
Arsenik . . . .	—	—	0,4

Entfärbungsmittel sind: Arsenik ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) zur Oxydation der S-Verbindungen,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CoO}$  bzw.  $\text{NiO}$ .

**Spiegelfabrikation.** Glastafeln werden durch Belegen mit Zinnamalgam oder durch Versilbern zu Spiegeln. Für das Belegen benutzt man Zinnfolie, die meist 1 bis 2% Cu enthält, übergiesst dieselbe mit Hg und legt die Glasplatte darauf. Das überschüssige Hg fliesst ab und bald haftet das Amalgam fest am Glase. Zum Amalgamiren von gekrümmten Spiegeln oder Hohlkugeln benutzt man flüssiges Amalgam aus gleichen Theilen Sn, Pb, Bi und dem neunfachen Gewicht Hg, mit welchem man die Hohlkugeln ausschwenkt. Durch Belegen von gefärbten Gläsern mit dem Amalgam erhält man die verschiedensten Töne, z. B. mit gelbem Glase Goldglanz. Das Amalgamiren ist vielfach durch das Versilberungsverfahren verdrängt worden. Nach Drayton (D. 92. 472; 93. 137; 96. 91; 98. 292, 458) besteht die Versilberungsflüss. aus einer Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  (30 g), die mit Salmiakgeist (15 g) versetzt wird; die Flüss. filtr. man nach 24 Stunden und setzt Weingeist (90 g) mit Cassiaöl (20 bis 30 Tropfen) vermischt hinzu. Nach sechsstündigem Stehen der Flüss. giesst man dieselbe auf die Glasplatte und fügt dann eine Mischung von 1 Thl. Nelkenöl und 3 Thln. Weingeist hinzu. Liebig (D. 140. 199; A. 98. 132) verwendet eine mit  $\text{Na}_2\text{O}$  versetzte Lsg. von salpetersaurem Silberoxydammoniak und reduziert mit Milhzucker. Später fügte er noch etwas Kupfersalz hinzu und reduzierte mit invertirtem Rohrzucker (D. 187. 236; Suppl. 5. 257). Böttger (D. 174. 84) giesst die Lsg. von 1 Thl.  $\text{AgNO}_3$  in 8 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  in eine siedende Lsg. von 0,8 Thln. Seignettesalz in 384 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ , kocht einige Zeit und filtr. Ferner löst er 1 Thl.  $\text{AgNO}_3$  in 8 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  und setzt  $\text{NH}_3$  bis zum Verschwinden des entstandenen Niederschlages, schliesslich 90 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  hinzu und filtr. Zum Versilbern giesst man gleiche Vol. beider Flüss. auf die sorgfältig gereinigte Glastafel. Ueber Silberspiegel siehe Vohl (D. 112. 237; 240. 199), Löwe (D. 140. 204), Petitjean (D. 141. 438), Power (Polyt. Centrbl. 1856. 618), Delamotte et Prou de la Maissonfort (Repert. d. Chim. appl. 1859. 320), Mossé (D. 151. 464), Brosette (D. 157. 202), Schnauss (D. 158. 270), Unger (D. 157. 78), Cimey (D. 163. 236), Martin (D. 169. 142; 193. 41), Bothe (D. 173. 292), Reichardt (D. 176. 139), Foucault (D. 191. 46), Krippendorf (D.



200. 484), Pratt (D. 226. 645), Maugin-Lesur (D. 234. 492), Fabian (D. 255. 111), Hasenlöhr und Steingraber (D. 246. 250). Braune Flecke bei der Spiegelfabrikation bestehen nach A. Jolles und E. Wild (Zeitschr. f. angew. Chem. 1891. 266; W. J. 1890. 742) aus Schwefelsilber und lassen sich durch Behandeln der Glastafeln mit Sodalg. vermeiden.

Nach Wernicke (D. 188. 51; Böttger *ibid.*) vergoldet man Glas folgendermassen: Man vermischt 4 Vol. einer neutr. Goldchloridlösung. (1:120), 1 Vol. Natronlsg. (6 g NaOH in 100 ccm H<sub>2</sub>O) und  $\frac{1}{16}$  Vol. der Reduktionsflüss. aus 2 g Stärkezucker, 24 ccm H<sub>2</sub>O, 24 ccm 80%igem Weingeist, 24 ccm Aldehyd von SG. 0,870 (Liebig, A. 88. 137; Bleckrode, Rep. Chim. appl. 1860. 9; Böttger, D. 188. 288; Schwarzenbach, B. 7. 1465, D. 215. 92; Dodé, D. 211. 74).

Zum Verplatiniren löst Vasserot Borsäure in Lavendelöl, setzt festes PtCl<sub>4</sub> hinzu, bestreicht das Glas damit und glüht in Muffeln bis zur Rothglut (D. 153. 42). Dodé (D. 177. 79; 180. 39) verreibt Platinchlorid mit Lavendelöl, lässt die Flüss. sich klären, setzt eine Mischung von Glätte und Bleiborat mit Lavendelöl zu und bestreicht hiermit das Glas, welches nach dem Trocknen in die Muffel kommt (Jouglet, C. r. 70. 52; D. 195. 464; Dullo, J. pr. 77. 367; Böttger, D. 192. 475; Jouglet, Löthen platinirter Gläser, D. 211. 136; Salvétat, D. 180. 39; Angenard, Schwarz, Weiskopf, W. J. 1865. 430, 431).

Die Silberspiegel reflectiren das Licht vollständiger als alle anderen. Nach Steinheil (D. 148. 465) ist der Lichtverlust bei Metallspiegeln 33 %, der des Silberspiegels nur 9 %; nach Odgen Rood (D. 201. 176) dagegen hat der Reflex des Silberspiegels einen leichten Stich ins Gelbe (Fürther Gewerbezeitg. 1859. 93 ff.; Z. 1859. 283), den die Hg-Spiegel nicht zeigen. Die Dauerhaftigkeit des Ag-Spiegels ist grösser als die des Hg-Spiegels. Nach Drautz (D.R.P. 56260) erhält man Silber Spiegel mit bläulichem Farbenton durch Zusatz eines Bleisalzes.

**Bleikrystallglas.** Bleiglas, englisches Krystallglas, Flintglas, Strass. Dies Glas ist ein Pb-K-Silikat und des hohen Pb-Gehaltes wegen leichter schmelzbar als alle anderen Gläser. Bei dem Halbkristall ist ein Theil des Pb durch Ca, K theilweise durch Na ersetzt. Statt des Pb tritt auch Zn auf. Wird das Bleiglas in einem offenen Hafen geschmolzen, so wird bei Anwendung von Steinkohlenfeuerung ein grauer Farbenton, der auf Ausscheidung von metallischem Pb beruht, hervorgerufen, dagegen bleibt es unter einer Decke von Kohle geschmolzen klar und durchsichtig (Knapp, Chem. Techn. [1871] Bd. 2. 166). Bleiglas ist weicher und leichter abnutzbar als andere Gläser, besitzt aber grosses Lichtbrechungsvermögen und hohen Glanz und lässt sich leichter bearbeiten.

Die Rohstoffe müssen möglichst chemisch rein sein. Der Sand wird verschiedene Male geschlemmt und zur Entfernung von organischen Substanzen geglüht. Die Potasche muss zur Verhinderung der Bildung von Glasgalle so weit wie möglich von KCl und K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> befreit sein, da derselben hier wegen der leichten Reduktionsfähigkeit des PbO nicht durch Zusatz von Kohlepulver vorgebeugt werden kann. Na verwendet man als Ammoniaksoda. Als PbO wendet man je nach

der Feinheit des Glases Glätte bzw. Mennige an. Als Entfärbungsmittel dienen Arsenik, Braunstein und  $\text{NiO}$ , letzteres in Mengen von 15 bis 200 g auf 500 kg Satz.  $\text{KNO}_3$  ist auch als Entfärbungsmittel angewendet worden.

#### Glassatz für Krystallglas:

Sand . . . . .	100	100	100	100	100
Mennige . . . . .	67	70	72	60	50
Bleiglätte . . . . .	—	—	—	—	16 $\frac{2}{3}$
Kaliumkarbonat . . . . .	33	30	37	40	100
Salpeter . . . . .	4—8	—	3	—	—
Braunstein . . . . .	0,1—0,2	—	—	0,15	—
Arsenik . . . . .	—	—	—	0,2	—
Borax . . . . .	—	—	4	—	—

#### Glassatz für Halbkry stall:

Sand . . . . .	100	Mennige . . . . .	8
Soda . . . . .	40	Arsenik . . . . .	0,6
Kalk . . . . .	16	Braunstein . . . . .	0,28

Die Zusammensetzung der Bleigläser ergibt sich aus nebenstehender Tabelle.

Optisches Glas. Zu achromatischen Linsen benutzt man Kombinationen von Flintglas und Crown Glas. Ersteres ist ein Bleiglas, letzteres bleifrei. Dem Crown glase gibt man möglichst hohes SG. und wendet besondere Vorsichtsmassregeln an, um das Glas völlig homogen zu erhalten.

#### Glassatz für Flintglas:

nach Bontemps		nach Guinaud	
100 kg Sand	225 Thle.	Sand	1 Thl. Braunstein
100 . Mennige	225 .	Mennige	3 . Salpeter
30 . Kaliumkarbonat	52 .	Kaliumkarbonat	1 . Arsenik
	4 .	Borax	89 . Glasbrocken

#### Glassatz für Crown Glas:

	Bontemps	Guinaud
Sand . . . . .	120	400
Pottasche . . . . .	35	160
Soda . . . . .	20	—
Borax . . . . .	—	20
Kreide . . . . .	15	—
Mennige . . . . .	—	20
Arsenik . . . . .	1	—
Braunstein . . . . .	—	1

Statt des Crown glases wendet man auch Kalkglas an. Für die optischen Apparate der Leuchthürme fabriziren Chance in Birmingham und die Fabrik St. Gobain ein sehr alkalireiches Na-Ca-Glas, dessen

	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	MnO	PbO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	
Krystall von London . . . . .	59,20	—	9,90	—	—	—	28,20	0,40	—	—	Berthier
„ „ Vonèche . . . . .	56,00	—	6,60	—	—	—	34,40	—	1,00	—	„
„ „ New-Castle . . . . .	51,40	—	9,40	—	—	—	37,40	0,80	1,20	—	„
Halbkry stall . . . . .	56,00	—	8,90	2,60	—	—	32,50	Spur	—	—	Dumas
Krystall, englischer . . . . .	51,93	—	13,67	—	—	—	33,28	—	—	—	Faraday
„ „ französischer . . . . .	48,10	—	12,50	0,60	—	—	38,00	0,50	—	—	Sauerwein
„ „ von Vonèche . . . . .	61,00	—	6,00	—	—	—	33,00	—	—	—	Salvétat
„ „ Baccarat . . . . .	50,18	—	11,62	—	—	—	38,11	1,30	—	—	„
Flintglas von Guinaud . . . . .	44,30	—	11,75	—	—	—	43,05	—	—	—	Faraday
Strass . . . . .	38,10	—	—	—	—	—	53,00	—	1,00	—	Dumas
Zinkhaltiges Kronglas von Maës . .	56,61	24,65	0,70	0,70	ZnO 13,44	Spur	4,11	0,40	—	—	Schüler (D. 131. 236)
Stark isolirendes Glockenglas von Glasgow . . . . .	58,45	3,75	9,24	0,06	0,05	—	28,02	0,47	—	—	Primke (D. 225. 174)
Nr. 47. Flintglas vorzüglicher Qualität	45,24	—	6,80	0,36	—	—	47,06	—	0,82	—	R. Weber (A. ch. [2] 6. 431; W. J. 1879. 530)
Nr. 48. „ „ neigt zum Beschlagen	40,65	—	6,62	0,22	—	—	51,18	—	0,77	—	„
Nr. 49. „ „ schlechte Qualität .	33,35	—	3,11	0,50	0,07	—	62,36	—	1,20	—	„

Brechungsexponent zwischen 1,50 und 1,54 liegt (Henderson, D. 192. 259; Chance, D. 158. 222). Faraday's schweres Glas wird aus 104 Thln.  $\text{PbO}$ , 24 Thln.  $\text{SiO}_2$  und 25 Thln.  $\text{B}_2\text{O}_3$  zusammengeschmolzen. Maës in Clichy bei Paris ersetzt bei seinem optischen Glase einen Theil des  $\text{PbO}$  durch  $\text{ZnO}$ . Zinkglas zerstreut die Farben des Lichtstrahles weniger als Crownglas. Lamy ersetzte im optischen Glas das K durch Th und Winkler im Flintglas das Pb durch Bi.

Neuere Gläser, welche in der Form von apochromatischen Linsen erheblich mehr leisten als das alte optische Glas, werden von Schott in Jena dargestellt (D. 273. 129; Verein f. Gewerbefl. 1888; W. J. 1888. 785; Czapski, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1886) und besitzen sehr verschiedene Zusammensetzung. Gläser, deren Säurebasis Phosphorsäure ist, enthalten  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{MgO}$ , solche, deren Säurebasis  $\text{B}_2\text{O}_3$  ist,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{LiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und solche, deren Säurebasis  $\text{SiO}_2$  ist, ausser  $\text{PbO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  noch  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ . Phosphorsäure gibt mit vielen Metalloxyden Gläser, deren Dispersion gering, deren Brechungsexponent jedoch gross ist. Alkalien dürfen bei Anwendung von Borsäure und Phosphorsäure nur in geringer Menge vorhanden sein, da sonst die Politur des Glases durch atmosphärische Einflüsse zerstört wird. Phosphate von  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{K}_2\text{O}$  liefern die geringste Dispersion.

Strass, ein bleireiches Kaliglas von hohem Lichtbrechungsvermögen, dient zur Nachahmung von Edelsteinen. Die Rohmaterialien bestehen aus gepulvertem Bergkrystall ( $\text{SiO}_2$ ), chemisch reinem  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , auch  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , aus Pb dargestellt, und Borax. Die höchst feingepulverten Materialien werden in hessischen Tiegeln geschmolzen. Durch Zusatz von färbenden Metalloxyden erhält man die farbigen Edelsteine, z. B. Topas mit Spiessglanz und Goldpurpur oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Rubin mit  $\text{MnO}$ , Smaragd mit  $\text{CuO}$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Saphir mit Smalte, Amethyst mit  $\text{MnO}$ ,  $\text{CoO}$  und Goldpurpur, Aquamarin mit Spiessglanz und  $\text{CoO}$ , Syrischen Granat mit Spiessglanz, Goldpurpur und  $\text{MnO}$  (Muspratt 1891).

Hartglas. Von de la Bastie 1874 erfunden (D. 215. 186; W. J. 1875. 686). Das Herstellungsverfahren besteht in einer schnellen, gleichmässigen Abkühlung in Fettbädern, Wasserdampf, wässrigem Glycerin (Bourrée, D. 225. 360; Pieper, Bl. [2] 25. 528; W. J. 1876. 631, 638; Meusel, Sprechsaal 1875. 8. 110; W. J. 1875. 688; 1876. 637; Heinson Huch, D. Ind. Z. 1875. 348; Macintosh, Ch. C. 1875. 623; W. J. 1875. 693; Lubisch und Riederer, Pol. C. 1875. 573; W. J. 1875. 687; Kornaschoff, D. Ind. Z. 1876. 48; W. J. 1876. 638; Mason, Töpfer- und Ziegler-Z. 1878. 16. 24; W. J. 1879. 597; Lubisch l. c. 1882. 596; Boistel und Léger, D. 229. 61; Deherrypon, D.R.P. 10514; D. 240. 121). Fr. Siemens (W. J. 1877. 491; 1878. 605) presst das erh. Glas zwischen kalten Thonplatten.

Hartglas ist sehr widerstandsfähig gegen Stoss, Schlag und Temperaturwechsel, sehr elastisch. Es explodirt zuweilen ohne äussere Einflüsse (de la Bastie, D. 229. 57; D. 215. 187; Bauer, D. 215. 381; Luynes und Feil, D. 218. 181; Fahdt, Glashütte 1875. 2; W. J. 1875. 688; Lobmeyer, D. Ind. Z. 1875. 205; Haslacher, Bayr.

K. u. G. Bl. 1876. 22; W. J. 1876. 630; W. J. 1877. 495; 1878. 608; 1879. 575).

Aetzen des Glases beruht auf der Angreifbarkeit desselben durch HF.  $\text{SiO}_2$  ist in HF unter Bildung von Kieselfluorwasserstoffsäure  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  lösl., Silikate werden in Fluorsilicium und Fluorsiliciummetalle umgewandelt. Man benutzt zum Glasätzen gasförmigen HF oder sogen. Aetzintinten, welche meist freien HF enthalten. Gasförmiger HF gibt matte Aetzung, wässriger HF um so blankere, fast durchsichtige Flächen, je weniger konzentriert er ist. Tessié du Mothay und Maréchal benutzen ein Bad aus 1000  $\text{H}_2\text{O}$ , 250 Fluorwasserstofffluorkalium, 250 käuf. HCl und 140  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Dies Bad gibt ein schönes Matt (Tessié du Mothay und Maréchal, D. 181. 213; Siegwart, D. 199. 222; Hock, D. 215. 136; Leydolt, C. r. 34. 365; W. J. 1852. 70; Reinitzer, D. 262. 322; W. J. 1886. 533; Lainer, D. 272. 237; M. Müller, D. 250. 555; Kessler, D. 185. 122; Schulze-Berge, W. J. 1884. 625). Berzelius (Lehrbuch, V. Aufl., 3. 282) wandte Fluorammonium an. Reich (D.R.P. 57746) benutzt ein Bad aus HF mit Ammoniumsulfat und -Karbonat.

Die Stellen des Glases, welche von der Einwirkung des HF frei bleiben sollen, überzieht man mit einem schützenden Deckgrund. Sogen. Mousselinglas (netzartig gezeichnet) stellt man her, indem man ein der Zeichnung entsprechendes Gewebe mit Fett trinkt, auf das Glas legt und letzteres dann der Wirkung von HF aussetzt (D. 166. 400). Siegwart (D. 190. 426) ätzt Photographien direkt auf Glas, indem er eine mit Gelatine überzogene und mit Kaliumdichromat behandelte Platte unter einem Positiv oder Negativ dem Lichte exponiert. Er bestäubt hierauf die Platte mit feinem Flussspath- oder Kryolithpulver, welches nur von den vor dem Lichte geschützten Stellen aufgenommen wird, überzieht die Platte mit Collodium und bringt dieselbe in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Das Mattiren des Glases wird auch auf mechanischem Wege, durch Anblasen von Sand, ausgeführt (Tilghmann's Sandblaseverfahren).

Undurchsichtiges, farbloses Glas (Bein- oder Milchglas, Kryolithglas, Alabasterglas, Spathglas). Undurchsichtige Gläser erhält man durch Einbringen eines in der schmelzenden Masse unlösl. Körpers, z. B.  $\text{SnO}_2$ , durch Herstellung eines homogenen Glases, in welchem sich beim Erkalten Ausscheidungen bilden (Beinglas, Kryolithglas etc.), durch Erzeugung feiner Sprünge in der Glasmasse (Eisglas, Brocken- glas etc.).

Beinglas oder Milchglas. Enthält einen Zusatz von Calciumphosphat (Knochenasche oder nach Schür [D. 167. 27] Baker-Guano) oder von Zinnoxid. Da aber diese Zusätze das Glas schwer schmelzbar machen, so wendet man nur sehr kalkarme oder kalkfreie Mischungen an, häufiger aber benutzt man Bleiglas. Das Phosphat und das Zinnoxid sind nur in weissglühendem Glase lösl. und scheiden sich beim langsamen Erkalten, ersteres als Calciumpyrophosphat ( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), wieder aus (Ebell, D. 225. 73). Bei schnellem Erkalten bleibt das Milchglas völlig durchsichtig, trübt sich aber beim Anwärmen, und zwar um so

mehr, je häufiger es angewärmt wird. Kohle färbt solches Glas unter Bildung von Phosphorcalcium schwarz. Je nach der Menge des zugesetzten Calciumphosphats oder Zinnoxyds wird die Trübung mehr oder weniger intensiv. Hiernach unterscheidet man Milchglas und Opalglas.

**Kryolithglas.** Zuerst von Weiskopf (D. 189. 180) aus Kryolith dargestellt, später in Amerika unter dem Namen Heissguss-Porzellan (Hot cast Porcelain). Nach Ellis (D. 188. 340) erhält man letzteres durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Kryolith mit 2 bis 4 Thln. Quarz, nach Benrath (D. 192. 239) enthält amerikanisches Kryolithglas:

SiO <sub>2</sub> . . . .	67,07	MnO . . . .	1,09
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	10,99	CaO . . . .	Spur
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	1,02	Na <sub>2</sub> O . . . .	19,83

Er nimmt an, dass das Fl als Fluorsilicium beim Schmelzen entweicht und eine Lsg. von Aluminiumsilikat in flüssigem Natriumsilikat entsteht. Ebell (D. 225. 76) fand 1,74 % Fl, welches bei mehrfachem Schmelzen des Glases entwich, es resultirte ein klares Glas. Nach Williams (D. 192. 412) wird die Trübung durch Kieselfluornatrium herbeigeführt, nach Hagemann und Jörgensen (D. 213. 221) durch Fluorverbindungen. Hock (D. 224. 625) nimmt den Gehalt an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Trübungsursache an. Nach Weinreb (D. 256. 361) sind Fl und Al zur Bildung von Kryolithglas erforderlich (Zsigmondy, D. 271. 36). Schott (D. 258. 225) erhielt ein opakes Glas ohne Zusatz von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tedesco (D. 271. 423) schreibt die Wirkung dem in thonerdehaltigen Gläsern unlösl. NaFl zu und muss nach demselben die Schmelzung bei möglichst niedriger T. stattfinden, da sonst NaFl durch SiO<sub>2</sub> zersetzt wird.

**Spathglas, Opalglas** wird unter Zusatz von Flussspath und Feldspath hergestellt (Tedesco, D. 271. 425). Das Glas zeigt einen bläulichen Ton. Kempner (D.R.P. 4551) benutzt Schwerspath zur Herstellung. Fr. Fischer (Sprechsaal 1891. 141) empfiehlt für Milchglas folgende Spathglassätze:

	I	II	III		I	II	III
Sand . . . .	100	100	100	Salpeter . . . .	6	5	5
Flussspath . . . .	20	20	20	Mennige . . . .	6	5	5
Feldspath . . . .	36	34	30	Kryolith . . . .	—	6	—
Soda . . . .	16	20	20	Thonerdehydrat . . . .	—	—	8
Pottasche . . . .	12	8	6				

Er hält Fluoraluminium für die Trübungsursache des Glases.

Diese Gläser sind sofort weiss und zeigen grosses Lichtbrechungsvermögen. Hock (D. 224. 627) stellt trübe Gläser ohne Fluorverbindungen dar.

**Alabasterglas** ist ein stark mit SiO<sub>2</sub> übersetztes Kaliglas mit geringem Kalkgehalt. Geringe Mengen B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erhöhen den Glanz und die Leichtflüssigkeit. Die Rohmaterialien bestehen aus eisenfreiem, weissem Sande und Pottasche. Man schmilzt einen Theil des Glases, schöpft aus und schreckt es ab. Dann wird abermals Glas geschmolzen,

das abgeschreckte hinzugethan und bei möglichst niedriger T. eingeschmolzen. Offenbar findet hier eine durch die Einführung des abgeschreckten Glases begünstigte Entglasung statt. Das Glas wird sehr kalkarm oder kalkfrei hergestellt, weil die reinen Alkalisilikate wie  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  am leichtesten entglasen. Eine Türkisfarbe ertheilt man dem Glas durch  $\text{CuO}$  oder  $\text{CuSO}_4$ , eine Chrysoprasfarbe durch gelbes Uranoxyd und  $\text{CuO}$  (Schubert, D. 138. 319).

Eisglas, Brockenglas besitzt eine raue Oberfläche (D. 142. 156; Chance, D. 142. 394), welche durch Abkühlen des Glases in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  hervorgerufen wird. Hierbei entstehen kleine Sprünge in dem Glase, die beim folgenden Ausblasen erweitert werden können.

Als Schmelzglas werden für kunstgewerbliche Zwecke leicht flüssige, durchsichtige Gläser in vielen Farben hergestellt. Die geschmolzene und gepulverte Grundmasse (z. B. Sand 100, Mennige 83,3, Pottasche 41,7, Braunstein 0,7, Arsenik 0,2) wird mit färbenden Oxyden, auch mit Borax versetzt und umgeschmolzen. Da diese Gläser auf den zu dekorirenden Gegenständen stets in sehr dünner Schicht angewandt werden, so erhalten sie höchst intensive Färbung. Undurchsichtige farbige Gläser für gleiche Zwecke bilden das Email. Beispiele der Zusammensetzung, a, b, c nach Péligré (Ann. du Conserv. [2] 1862. 537), d, e, f nach Karmarsch (Precht, Encyklopädie 5):

	a	b	c	d	e	f
Kieselsäure . . . .	31,6	36,0	30,0	31,3	38,7	28,6
Bleioxyd . . . .	50,3	53,0	40,0	15,6	41,8	47,8
Zinnoxyd . . . .	9,8	2,0	10,0	15,6	14,7	9,4
Kali . . . .	8,3	6,0	20,0	37,5	4,8	14,2
Arsenik . . . .	—	3,0	—	—	—	—

Dieses Email wird mit Metalloxyden mannigfach gefärbt.

Stein (Glasfabrikation, Braunschweig 1862) und Benrath (D. 207. 405) geben folgende Glassätze an:

	Stein	Benrath
Kieselsäure . . . .	100	100
Pottasche . . . .	70	—
Borax, wasserfrei . .	50	35
Bleiglas . . . .	100	110
Mennige . . . .	80	110
Zinnoxyd . . . .	16	25

Email auf gusseisernen Kochgeschirren siehe D. 103. 369 und Vogelsang (Braunschweig 1851).

**Farbiges Glas.** Manche Metalloxyde lösen sich in schmelzendem Glase mit charakteristischer Färbung unter Bildung von Silikaten auf. Farbiges Glas ist jedoch nicht immer durch seine ganze Masse gefärbt, oft ist farbloses Glas nur mit gefärbtem überzogen (Ueber-

Nach Untersuchungen von Knapp (D. 201. 144), W. Müller (D. 201. 117) und Ebell (D. 213. 53, 131, 212, 321, 401, 497; 220. 64, 155; 225. 70, 168) löst Glas bei Weissglut Metalle wie Au, Ag, Cu, Pb, auch wenn dieselben aus ihren Verbindungen in der geschmolzenen Glasmasse durch Reduktionsmittel abgeschieden werden. Die Lsg. ist in der Weissglut und bei raschem Erkalten farblos. Diese farblosen Lsgn. gehen bei mässigem Erh. in die betreffende Färbung über (Cu und Au rubinroth, Ag gelb), sie laufen an.

Beim Ueberschreiten der Anlaufwärme scheiden sich die Metalle in kryst. Form aus. Au-Glas wird leberfarben, Cu-Glas bildet eine blutrothe, mit kleinen Krystallen durchsetzte Masse (Hämatinon) oder bräunliche (Aventurin); Ag-Glas zeigt nebelförmige, wolkenartige Ausscheidungen. Pb-Glas wird durch Reduktion von Metall schwarz. Die Löslichkeit ist eine verschiedene, Ag und Cu sind lösl., Au schwerer. Ca-, Ba- und Sr-Gläser lösen wenig Au, Pb-Glas mehr auf. Der Uebergang aus dem gelösten in den kryst. Zustand ist von einer gewissen Zeitdauer abhängig; beim Au-Glase ruft das Licht allmählich dieselbe Wirkung hervor.

Die Oxyde des Sn, Fe, Mn, Cr, Al werden von schmelzendem Glase in grossen Mengen aufgenommen und bei langsamem Erkalten kryst. theilweise die Oxyduloxys des Fe und Mn und die Oxyde der übrigen Metalle, theilweise bleiben die Oxyde in der Grundmasse zurück.

Nach Zsigmondy (D. 266. 364; 273. 29) lösen sich auch Metallsulfide in schmelzendem Glase unter Färbung des letzteren, z. B. CdS sattgelb, feurig mit einem Stich ins Grüne; Schwefelleber schwarz; Molybdänsulfid dunkel rothbraun, rubinartig; Zinnsulfür grünlich-gelb; Schwefelkupfer dunkelbraun; Schwefelblei schwärzlich, leberfarben; Gemenge von Schwefelkupfer, Schwefelnatrium und Borax rubinroth; Schwefelnickel amethystviolett; Schwefelwismuth färbt nicht.

Grünes Glas erzeugt man durch Zusatz von FeO, CuO oder Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. FeO färbt Natronglas blaugrün, Kaliglas grünblau, Bleiglas gelbgrün. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> färbt Natronglas flaschengrün, Kaliglas gelblichflaschengrün, Bleiglas dunkelgelbgrün. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> färbt Natronglas grasgrün, Kaliglas glänzend gelbgrün, Bleiglas röthlichgelb. Das Eisengrün wird durch Mn bräunlicher getönt und vielfach benutzt man Mischungen von Fe und Cu. Dabei muss jede reduzierende Wirkung vermieden werden. Kaliumchromat wird meist ebenfalls mit Fe und Cu benutzt.

Gelbes Glas. Kohle, Sb, Ag, Ur, färben Glas gelb. Nach Splittberger (P. A. ch. 47. 166; 95. 472; D. 138. 292; W. J. 1866. 318) beruht die Wirkung der Kohle auf der Reduktion der Sulfate zu Schwefelalkalien. Bei hohen T. geht die gelbe Farbe in eine schwarze über, was von einer braunen Modifikation des vorhandenen S herrühren soll. Pelouze (D. 178. 134; 179. 381) wies nach, dass auch S, Si, B, P die Sulfate reduzieren und gelb färbend wirken. Nach Ebell (D. 225. 168) gibt S allein auch die Färbung bei basischen Gläsern, was Seleznew (B. 15. 1191) leugnet.

Sb wird zur Gelbfärbung als Spiessglanzglas, bei bleifreien Gläsern als Schwefelantimon angewendet, gibt aber in durchsichtigem Glas kaum intensive Färbung. Ag als AgCl und AgO. Dasselbe gibt kaum



oder schwierig eine Färbung in der Masse, es wird als Lasur erst auf die fertigen Gegenstände in Vereinigung mit Thon aufgetragen und dann bis zur Rothglut erh. Die Färbung beruht auf einer Aufnahme von Ag (Ebell, D. 213. 401; J. B. Miller, D. 242. 57). Bei eintretender Reduktion zeigt sich Dichroismus.

Uranoxyd färbt Kaliglas zeisiggelb mit starkem Dichroismus (Annaglas). Die Farbe wird durch Cr oder durch Cu mit Fe ausgesprochen grün. Natronglas zeigt wenig Dichroismus, Bleiglas wird topasgelb.

Braunes Glas erzielt man durch Zusatz von grossen Mengen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und Braunstein, auch durch Schwefelmolybdän und Schwefelkupfer (Zsigmondy, D. 273. 32), warme bräunliche Fleischtöne durch Nickeloxyd mit sehr wenig Kobaltoxyd.

Blaues Glas. Durch Zusatz von CoO in Form von Zaffer (Röstprodukt von Kobalterzen) oder reinem Kobaltoxyd hergestellt. CoO färbt Natronglas blau, ins Violett ziehend, Kaliglas blau, etwas grünlich, Bleiglas reinblau. Für Ueberfangglas nimmt man auf 100 Sand 6 CoO. Für reineres Himmelblau wird etwas  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oder CuO zugefügt. Viel seltener wird CuO zum Blaufärben angewandt. Dies färbt Natronglas himmelblau, ins Grüne ziehend, Kaliglas sehr glänzend himmelblau, Bleiglas grün.

Violettes Glas. Durch Manganoxye in Form von Braunstein. Natronglas wird durch Mn rothviolett, Kaliglas blauviolett, Bleiglas röthlichviolett gefärbt. Das Manganviolett ist sehr empfindlich und man ersetzt deshalb einen Theil der Alkalikarbonate durch Salpeter, vermeidet die Gallenbildung und reduzierende Gase im Ofen. Für „neutrale“ graue Schutzbrillen wird das Violett des Mn durch Eisen- und Kupfergrün neutralisirt. Den gleichen Effekt erzielt man übrigens durch Nickeloxyd mit Kupferoxyd. Nickeloxyd färbt Natronglas gelblichviolett, Kaliglas dunkel amethystfarben, Bleiglas blauviolett. Grosse Mengen von Braunstein färben schwarz (Jetglas, Schwarz, D. 267. 283).

Bleifreie Gläser färbt man mit grossen Mengen  $\text{FeO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , CuO und Co, auch wird statt des Mn der beständigeren Färbung wegen Ni angewandt.

Schwarzes Glas. Durch Mischungen von Braunstein,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und CoO, oder  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oder Chromeisenstein. Das Hyalithglas (W. J. 1887. 801) besteht aus folgendem Glassatz:

100 Thle. Sand	8 Thle. Braunstein
82 „ Mennige	12 „ Hammerschlag
38 „ Pottasche	12 „ Kupferoxyd
8 „ Salpeter	40—50 „ Glasbrocken
8 „ Kobaltoxyd	

Auch Laven und Hohofenschlacken werden zu schwarzem Glas verschmolzen.

Rothes Glas, Rubinglas, wurde schon von den Römern hergestellt (Plinius, *Historia naturalis* lib. 36 cap. 66). Man unterscheidet Goldrubin tief hochroth, durchsichtig, Kupferrubin hochroth und durchsichtig, Hämatinon (Porporino) hochroth, opak und Aventurin, braungelb mit schimmernden gelben Blättchen. Goldrubin soll 1738 von Kunkel auf der Pfaueninsel bei Potsdam dargestellt sein. Alkalikalkgläser erhalten durch Au und Cu sehr wenig Feuer und man färbt sie deshalb besser mit bleihaltigem Ueberfangglas.

Goldrubin. Lässt sich am besten mit Bleiglas herstellen, da hier die Anlaufftemperatur eine niedere und die Löslichkeit des Au grösser als bei anderen Glassorten ist. Nach Pohl (D. 175. 384) soll man den Goldverbindungen etwas Sb zufügen, da hierdurch die rothe Farbe des Glases gehoben wird.

Nach W. Müller (D. 201. 117) gibt 1 Thl. Au in 50 000 Thln. Gläser noch guten Rubin, bei 100 000 ein schönes Rosa. Die T. muss intensive Weissglut sein. KCl oder  $K_2SO_4$  in geringen Mengen hindern die Lsg. des Au.

Nach Mezger löst man einen Dukaten (3,4905 g Au 98 bis 99 %) in 1 Loth Scheidewasser, 3 Loth Spiritus salis und 1 Quentchen AmCl. Eine zweite Lsg. stellt man durch Auflösen 1 Lothes engl. oder Nürnberger Sn in Scheidewasser mit Salzwasser her. Beide Flüss. vereinigt man, setzt  $2\frac{1}{4}$  Pfund feinen Sand, 1 Pfund gut geläuterten Salpeter,  $\frac{1}{2}$  Pfund Borax, 2 Loth Arsenik, 2 Loth rothen Weinstein hinzu und kocht unter Umrühren ein (Muspratt 1891. 1656). Fuss (D. 60. 284) stellt zuerst eine Schmelze von 5 Thln. Quarz, 8 Thln. Mennige, 1 Thl. Salpeter, 1 Thl. Pottasche dar und versetzt dann 40 kg Schmelze mit 7,5 kg kryst. Borax, 0,25 kg Zinnoxid, 0,25 kg Antimonoxid und Auflösung von 1 Dukaten. Die Mischung wird zwölf Stunden auf einer nicht zu hohen T. gehalten. Es resultirt ein topasgelbes Glas, welches beim Anwärmen rubinroth färbt (Kohn, D. 144. 289; Pohl, D. 175. 384).

Die Josephinenhütte in Warmbrunn wendet folgenden Satz an: 46 Quarz, 12 Borax, 12 Salpeter, 1 Mennige, 1 Arsenik,  $\frac{1}{16}$  Gold (auf 72 Pfund 8 Dukaten). Der Satz wird mit der Goldlsg. befeuchtet und dann geschmolzen.

Splittgerber (D. 92. 40) nimmt in farblosem Goldglase ein höheres Oxyd als im rothen Glase an, nach Rose (D. 107. 129) enthält das farblose Glas Goldoxydulsilikat, während das rothe durch Ausscheidung von Goldoxydul hervorgerufen wird. Schubarth (D. 94. 282) erklärt die verschiedenen Färbungen durch Ausscheidungen verschiedener allotroper Modifikationen des Au. Bontemps (D. 115. 431) nimmt verschiedene Molekularzustände bei den wechselnden T. an. Ausser Roth treten noch scharlach und himmelblaue Färbungen auf, letztere zeigen in auffallendem Lichte die Ausscheidung von feinen Metalltheilchen, welche Interferenzerscheinungen hervorrufen (Ebell, D. 213. 497). Nach Splittgerber (P. A. 61. 145) tritt die Färbung in jeder Atmosphäre ein, auch langsam in zerstreutem Tageslichte (Knapp, D. 201. 141).

Beim Verschmelzen bei zu niedriger T. entsteht „durchgegangenes“, „leberiges“ Glas, das in auffallendem Licht braun, trübe, in durchfallendem himmelblau erscheint. Derartiges Glas kann nach dem Um-

**schmelzen** bei hoher T. wieder farbloses, gut anlaufendes Rubinglas geben. Das Rubinglas muss schnell abgekühlt, dann bis zum Erscheinen des Roth angewärmt und nun wieder schnell gekühlt werden. Bei langsamem Abkühlen des farblosen Glases färbt sich dasselbe braun und geht dann durch. Die T., bei welcher das Anlaufen erfolgt, muss also durch Anwärmen, nicht durch Abkühlen erreicht werden.

**Kupferrubin.** Die Färbung beruht auf Ausscheidung von metallischem Cu, nach Ebell, nach Guignet und L. Magne (Monit. céram. 1890. 26) wird sie durch Kupferoxydul hervorgebracht, welches in Form von CuO, Kupferhammerschlag (Cu<sub>2</sub>O enthaltend), Kupfersalzen angewendet wird. Zur Reduktion dienen Eisenhammerschlag, Eisenoxyduloxyd, Weinsteinkohle, Russ, Eisenfeile; Ebell (D. 213. 132) schlägt auch Zinnfolie vor. Man verwendet Blei- und Kalkgläser für Kupferrubin.

Die Färbung entsteht ebenfalls erst durch Anwärmen, ist aber intensiver als die des Goldglases. Die Ueberfangschicht darf nicht über 0,1 mm hinausgehen, da sonst das Glas fast undurchsichtig wird. Ebell (D. 213. 325) führt das Anlaufen hier auch auf verschiedene Modifikationen des Cu zurück. Der Cu-Gehalt soll nicht über 2% vom Gewicht des Satzes betragen.

Stein (Glasfabr. 57) gibt für bleihaltiges Ueberfangglas den Satz:

Sand . . .	100	100	Kupferasche . . .	7	6
Mennige . .	166	200	Zinnasche . . .	7	6

In den Glashütten des Loire- und Rhône-Departement (D. 194. 492) schmilzt man für bleifreies Ueberfangglas:

100 Thle. Sand von Fontainebleau	15 Thle. Kupferoxyd
18 „ Soda	10 „ Eisenoxyd
20 „ Zinnoxid	

In neuerer Zeit reduziert man in einem durch CuO grün gefärbten Glase während des Schmelzens durch Eisenhammerschlag das Oxyd zu Oxydul; auf 1% CuO wird 1 bis 1 1/4% Fe genommen. Trägt man ein Gemenge von Kupfer- und Eisenhammerschlag und Terpentinöl auf farbiges Glas und brennt zuerst in der lufthaltigen, dann in der mit Holzkohle belegten Muffel, so erhält man sofort rothes Glas.

**Hämatinon**, antikes Porporino, schon Plinius bekannt, ist opakes, zinnoberrothes Glas. Nach Pettenkofer (D. 145. 122) bestand es aus: 50 SiO<sub>2</sub>, 11,5 Na<sub>2</sub>O, 7,2 CaO, 0,8 MgO, 15,5 PbO, 11,0 Cu<sub>2</sub>O, 2,1 FeO (Hammerschlag), 1,2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Derselbe schmolz zur Darstellung 100 Thle. SiO<sub>2</sub>, 11 Thle. CaO, 1 Thl. MgO, 33 Thle. PbO, 50 Thle. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Das klar geschmolzene Glas erhält dann einen Zusatz von 25 Thln. Kupferhammerschlag, 2 Thln. Eisenhammerschlag und zuletzt etwas Kohle. Nach langsamem Erkalten leberbraun, nach zwölfstündigem Erh. auf Erweichungstemperatur und langsamem Abkühlen intensiv roth. Pettenkofer hält diesen Uebergang der Farbe für eine Entglasung des Kupferoxydulsilikats. Schwarz (D. 186. 28) verwendet statt des Kupferhammerschlages ein Gemisch äquivalenter Mengen von feinkörnigem CuO und durch H reduzierten Cu. Dieses Glas färbt sich schon beim langsamen Erkalten.

Ebell (D. 213. 212) nimmt eine starke Ausscheidung von Metall bei diesem Glase an. Es ist für das blosse Auge homogen, ohne Adern, Wolken, dicht und geschlossen opak, Bruch muschelrig, von mässigem Glanze, in dünnen Schichten hochroth. Das Glaspulver ist blassroth, fleischfarben, unter dem Mikroskop erkennt man schwarze Punkte neben einer farblosen Grundmasse, bei 800facher Vergrösserung haben diese Punkte die Form eines Würfels, seltener die eines Polygons.

Astralit ist eine Hämatinonschmelzung, bei der ein Theil  $\text{SiO}_2$  durch  $\text{B}_2\text{O}_3$  ersetzt ist (Pettenkofer). Ist tief dunkel, bei auffallendem Sonnenlichte roth mit bläulich schimmernden Krystallen (D. 145. 122; Z. 1857. 181).

Aventurin. Früher nur in Venedig und Murano fabrizirt. Hellbraune, durchsichtige Masse mit kleinen, glänzenden Metallflitterchen.

Durch Schmelzen aus bleihaltigem oder bleifreiem Glas mit 4 bis 5% CuO und Fe oder Eisenhammerschlag und langsames Abkühlen dargestellt (Ebell, D. 213. 219). Pettenkofer setzt der Hämatinonmasse während des Schmelzens soviel Eisenfeile hinzu, dass etwa die Hälfte des Cu als Regulus abgeschieden wird. Dies Glas ist geschmolzen grünschwarz, fast undurchsichtig und geht nach längerem Erh. auf Erweichungstemperatur und langsamem Abkühlen in Aventurin über (Schwarz, D. 267. 281).

Hautefeuille (Rep. de Chim. appl. 3. 475; 4. 16) bringt in ein mit CuO geschmolzenes Glas Reduktionskörper, wie Fe, Kohle, Schwefelkies, Cu, Sn, Zn, Co, Mn (Ebell, D. 213. 219). Die Zusammensetzung des Aventuringlases zeigt folgende Tabelle:

	Nach Hautefeuille			Nach Levol	Nach Peligot	Nach Schnedermann	Nach Salviati
	1	2	3	4	5	6	7
Kieselsäure . . . . .	61,6	60,39	60,66	60,5	67,7	65,2	67,3
Kali . . . . .	21,0	5,70	21,92	22,0	5,5	2,1	5,3
Natron . . . . .		11,31			7,1	8,2	7,0
Magnesia . . . . .	—	0,08	—	—	—	4,5	—
Kalk . . . . .	5,9	8,61	8,63	6,8	8,9	8,0	—
Thonerde . . . . .	2,3	3,71	—	2,2	—	—	9,0
Eisenoxyd . . . . .	4,2	2,50	4,90	3,7	3,5	6,5	3,4
Manganoxydul . . . . .	—	0,21	—	—	—	—	—
Zinnoxid . . . . .	—	2,48	—	—	2,3	Spur	2,3
Metallisches Kupfer . . . . .	—	—	—	—	3,9	—	4,0
Kupferoxydul . . . . .	5,0	4,05	3,89	4,8	—	3,0	—
Bleioxyd . . . . .	—	0,69	—	—	1,1	—	1,0
Phosphorsäure . . . . .	—	—	—	—	—	1,5	—

Die Ausscheidungen im Aventurin sind von Wöhler (D. 88. 158) zuerst als metallisches Cu erkannt, später von Schnedermann (A. 45. 134), Peligot (C. r. 22. 547; J. pr. 38. 329), Kersten (J. pr. 42. 138; J. 1847 und 1848. 1060). Hautefeuille und Pettenkofer (J. 1861. 905) halten dieselben für Kupferoxydsilikate. Gepulvertes Aventuringlas ist in siedender Kalilauge lösl.

**Chromaventurin.** Bei Zusatz grosser Mengen von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  zur Glasmasse bilden sich Krystalle im Glase und es entsteht ein Produkt, welches mit dem venetianischen Aventurin Aehnlichkeit hat. Zur Herstellung schmilzt man 25 Thle. Sand, 100 Thle. Soda, 50 Thle. Calciumkarbonat und 40 Thle. Kaliumdichromat.

Chromaventurin ist härter als Fensterglas, die eingeschlossenen Krystalle haben Aehnlichkeit mit blätterigem Eisenglimmer. Wirft das Licht schön zurück und dient zur Herstellung billiger Schmuckgegenstände. Nach Ebell (D. 220. 66) bleiben bei der Behandlung mit HFl die hexagonalen Krystalle von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  zurück.

**Irisglas** zeigt an seiner Oberfläche Regenbogenfarben, die entstehen, wenn man das heisse Glas den Dämpfen aussetzt, die z. B. aus einer erhitzten Mischung von 2 Thln. Zinnsalz, 1 Thl. Baryumkarbonat und 0,5 Strontiumkarbonat, auch mit Zusatz von Kupfernitrat, sich entwickeln (Weiskopf, Bayr. K. u. Gew. Bl. 1876. 287; W. J. 1876. 659; 1877. 496).

Frémy und Clémandot (D. 224. 555) irisiren das Glas durch Behandeln desselben mit heissem  $\text{H}_2\text{O}$  und 15% HCl unter Druck. M. N. Schmitt (D. 253. 529; D.R.P. 26161) erhält einen Silberglanz durch Bestreichen der Gegenstände mit einer Lsg. von Aluminium in konz. HCl und späteres Erhitzen bei Luftabschluss.

Das sogen. Lüsterglas zeigt in auffallendem Lichte einen sehr schönen Metallglanz, Zsigmondy (D. 266. 364) brennt zur Herstellung ein Silber- oder Kupfersalz mit Blei- oder Eisenluster gemischt auf dem Glase ein.

Als farbgebende Materialien dienen in Lavendelöl oder Terpentinöl gelöste harzsaure Metallsalze (Resinate), z. B. zu Silberluster Bleiresinat (1 Thl. Bleizucker und 3 Thle. Colophonium). Ausserdem wendet man Eisen-, Wismuth-, Silber-, Kupferresinat an (Muspratt 1891. 1666).

**Perlmutterglas.** Wird durch Einschmelzen von Glimmerblättchen hergestellt (Raphael, W. J. 1878. 576; Benoni, D. 226. 440).

**Marmor- oder Jaspisglas** schmilzt man nach Weiskopf (D. 253. 529) aus:

100 Thln. Sand	3 Thle. Glaubersalz
12 „ Kalk	4 „ Eisenoxyd
12 „ Pottasche	12 „ Graphit oder Holzkohle
36 „ Soda	

Zum Verzieren dieses Glases wendet man Schwefelsilber und Eisenoxyd oder Braunstein an.

Zur Herstellung des sogen. Atlasglases werden farbige Gläser in Formen an einzelnen Stellen ausgeblasen, mit klarem Krystallglas überzogen und dann auf der Oberfläche matt geätzt.

Gadebusch.

## Mörtel.

Mörtel (Speise) ist die breiige Masse, welche zur Verbindung von Mauersteinen und zum Verputz verwendet wird. Man unterscheidet, je nachdem der Mörtel nur an der Luft oder auch unter  $H_2O$  erhärtet, Luft- und Wassermörtel (hydraulischer Mörtel, Cement).

Luftmörtel, gemeiner Mörtel, Kalkmörtel, ein Gemenge von Kalkbrei und Sand, welches an der Luft unter Bildung von  $CaCO_3$  steinartig erhärtet. Zur Darstellung wird gebrannter Kalk mit  $H_2O$  zu einem dicken Breie gelöscht und mit Sand gemischt. Nur fetter Kalk, d. h. magnesia- und thonfreier Kalk liefert guten Mörtel. Ein Gehalt von 25 bis 30%  $MgO$  macht den Kalk unbrauchbar. Das Löschen geschieht in flachen Kästen (Kalkkasten) oder in grossen Gruben (Einsumpfen), deren Wände porös sein müssen, um das  $H_2O$  (welches Alkalien und andere lösl. Salze enthält) einsaugen zu können (Verhinderung von Auswitterungen). Man muss den Kalk sogleich mit dem dreifachen Gewicht  $H_2O$  übergiessen und erhält dann einen sehr fetten, speckigen Brei von Kalkhydrat. Der beigemischte Sand (Quarz-, Kalk-, Dolomitsand, Steinkohlenasche, Eisenhohofenschlacken) muss frei von Lehm, Thon und humusartigen Stoffen sein. Ob eckiges, kantiges Korn (scharfer Sand) vor rundem Korn den Vorzug verdient, ist mindestens fraglich. Von Bedeutung ist dagegen die Grösse des Korns. 1 Vol. steifer Kalkbrei verträgt 3 bis 4 Vol. Sand, magerer Kalk nur 1 bis 2 Vol. Sand. Für gewöhnliches Mauerwerk nimmt man auf 1 Thl. Weisskalk 4 Thle. Sand, für Putz und Bewurf 2 Thle., für glatte Oberflächen 1 Thl. Sand. Im Allgemeinen soll der Kalk im Mörtel nur eben ausreichen, die Oberfläche der Sandkörner zu überziehen.

Erhärten des Mörtels. (Siehe Vogel, D. 147. 190; Bauer, D. 150. 62; 152. 366; Harms, Ch. C. 1859. 212; W. J. 1859. 231; Latzko, Ch. C. 1859. 818; Wallace, D. 187. 372; Wolters, D. 196. 343; Schott, D. 202. 52, 355; 209. 30; Mothes, Töpfer- und Ziegelzeitg. 1884. 206.) Der frische Mörtel verwandelt sich nach einigen Tagen durch Austrocknen und vielleicht auch durch das Auskristallisiren von Kalkhydrat beim Austrocknen, welches die Sandkörner

verkittet, in eine feste Masse, die jedoch zuerst noch sehr weich und zerreiblich ist (Anziehen, Binden, Abbinden, Gestehen) und erst später steinhart wird. Dies Erhärten beruht auf der Karbonatbildung. Beim Trocknen an der Luft wird vom Mörtel  $\text{CO}_2$  angezogen und dafür eine äquivalente Menge  $\text{H}_2\text{O}$  aus dem Kalkhydrat abgeschieden. Nach Wolters nimmt Mörtel mit vollem Wassergehalt nur Spuren von  $\text{CO}_2$  auf; die Karbonatbildung ist ganz wesentlich vom Wassergehalt des Mörtels (viel weniger von dem Gehalt der Luft an  $\text{CO}_2$ ) abhängig und erfolgt am schnellsten bei 1%  $\text{H}_2\text{O}$  im Mörtel. Scharf getrockneter Mörtel nimmt keine trockene  $\text{CO}_2$  auf und erhärtet nicht; in feuchter Luft absorbiert er aber sehr energisch  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$ . Der Sand befördert die Aufnahme der  $\text{CO}_2$ , indem er die Masse durchdringlicher macht, indess erschwert eine auf dem Mörtel sich bildende Haut von  $\text{CaCO}_3$  die Aufnahme von  $\text{CO}_2$ . Die Erhärtung durch  $\text{CO}_2$  erfolgt nur nach dem Anziehen, sobald die Mörteltheilchen sich hinreichend genähert haben. Der Druck durch die Mauersteine begünstigt die Erhärtung. Im Laufe der Jahre geht der amorphe kohlensaure Kalk in kryst. über, wodurch seine Bindekraft vermehrt wird.

Nach Petzholdt (J. pr. [1] 16. 96) ist die  $\text{SiO}_2$ , auch unaufgeschlossene, im Stande, bei genügender Feuchtigkeit, feiner Vertheilung und längerer Zeit in Berührung mit Aetzkalk eine Silikatbildung herbeizuführen. Petzholdt fand in 300 Jahre altem Dresdener Mörtel 6,2% lösl.  $\text{SiO}_2$ . Indess erlangt der Mörtel auch bei Anwendung von Kalksand (Sand aus kohlensaurem Kalk) volle Härte. Nach Winkler (D. 154. 58) rührt die aufgeschlossene  $\text{SiO}_2$  in alten Mörteln von einem Thongehalt des Kalkes her. Auch kann an der Berührungsfläche zwischen Mörtel und Ziegelstein Kalksilikatbildung stattfinden. Jedenfalls ist zur Silikatbildung mehr als ein Jahrhundert nöthig. Siehe Analysen bei Muspratt, Techn. Chemie 1888, Bd. II. 305. Nach Mothes (W. J. 1884. 716) zeigt frischer und alter Mörtel folgende Zusammensetzung:

Bestandtheile	Alter des Mörtels in Jahren									
	frisch	1	30	100	200	300	600	1300	1800	2000
$\text{CaCO}_3$ . . . . .	1,5—3,2	9—10	13	13,4	8—13	14	13,6	10,0	6—7	5
$\text{Ca(OH)}_2$ . . . . .	11,3—8,6	4—5,5	2	1,4	0,4—1,0	0,7	0,4	—	—	—
$\text{CaO}$ an $\text{SiO}_2$ gebunden	—	—	0,15	0,3	0,6—1,2	2,2	2,7	9,0	14—16	20
Lösl. $\text{SiO}_2$ . . . . .	—	—	0,35	0,5	1—2	3,5	3,3	2,5	1—1,5	—
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ u. $\text{Al}_2\text{O}_3$ (lösl.)	0,6—1,2	0,90—1,2	1,10	0,6	0,4—0,6	0,5	0,7	2,0	2	4
Thon . . . . .	0,1—0,8	0,95—1,0	0,55	0,7	0,1—0,6	0,7	0,3	—	—	—
Sand, Gips, $\text{MgO}$ etc.	85,5—86,2	82—84	82,83	81,8	81,4—88	78,5	79	75,5	75	70

Als Luftmörtel benutzt man auch gebrannten Gips, der nach dem Anrühren mit  $\text{H}_2\text{O}$  lediglich durch Aufnahme von  $\text{H}_2\text{O}$  und Kryst. erstarrt. Dem Gips wird auch Sand beigemischt und oft benutzt man Gips als Zusatz zu gewöhnlichem Kalkmörtel. Scott'scher Selenitmörtel wird aus magerem Kalk hergestellt, dem man vor dem Löschen Gips zusetzt. Nach Schott (l. c.) wird der Gips von dem Kalk durch Flächenanziehung aufgenommen und dies geschieht am besten, wenn

sich der Kalk langsam löscht. Vollständige Erhärtung erfolgt auch hier erst durch Aufnahme von  $\text{CO}_2$ .

**Wassermörtel, hydraulischer, Cementmörtel.** Unter Cement verstand man ursprünglich Substanzen, welche mit gewöhnlichem Kalkmörtel einen unter  $\text{H}_2\text{O}$  erhärtenden (hydraulischen) Mörtel gaben, wie Puzzolanerde, Trass etc. Später nannte man Cement jeden unter  $\text{H}_2\text{O}$  erhärtenden Mörtel, auch wurden die verschiedensten Spezialnamen oft für eine und dieselbe Substanz angewandt.

Jetzt unterscheidet man nach der „Vereinbarung einheitlicher Prüfungsweisen für Bau- und Konstruktionsmaterialien“ (Münchener Konferenz, 21. bis 23. Dezember 1885):

**Hydraulische Kalke:** Erzeugnisse, welche durch Brennen von mehr oder weniger thon- ( $\text{SiO}_2$ -) haltigen Kalken gewonnen werden und mit  $\text{H}_2\text{O}$  benetzt, sich ganz oder theilweise zu Pulver löschen.

**Romancemente:** Erzeugnisse, welche aus thonreichen Kalkmergeln durch Brennen unterhalb der Sintergrenze gewonnen werden und sich bei Netzung mit  $\text{H}_2\text{O}$  nicht löschen, sondern durch mechanische Zerkleinerung in Mehlform gebracht werden müssen.

**Portlandcemente:** Erzeugnisse, welche aus Kalkmergeln oder künstlichen Mischungen von thon- und kalkhaltigen Stoffen durch Brennen bis zur Sinterung und darauf folgende Zerkleinerung bis zur Mehlfeinheit gewonnen werden, 1 Gew.-Thl. Hydraulifactoren ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) auf 1,8 bis 2,2 Gew.-Thle. Kalk enthalten und in der Regel ein SG. von mehr als 3 besitzen. Ein Zusatz fremder Stoffe bis zu 2% ist zulässig.

**Hydraulische Zuschläge:** natürliche oder künstliche Stoffe, welche nicht selbständig, sondern in Verbindung mit Aetzkalk hydraulisch erhärten, z. B. Puzzolanerde, Santorinerde, Hohofenschlacken, gebrannte Thone etc. und Trass.

**Puzzolanerdeceemente:** Erzeugnisse, welche durch innigste Mischung pulverförmiger Kalkhydrate mit staubfein zerkleinerten hydraulischen Zuschlägen gewonnen werden.

**Gemischte Cemente:** Erzeugnisse, welche durch innigste Mischung fertiger Cemente mit geeigneten Zuschlägen gewonnen werden.

Hydraulische Kalke und Romancement. Smeaton entdeckte im 18. Jahrhundert (Schafhäütl, D. 122. 186; Feichtinger, Technologie der Mörtelmaterialien, Braunschweig 1884), dass alle Kalke, welche bei Behandlung mit Säure einen unlösl. thonigen Rückstand hinterlassen, nach dem Brennen unter  $\text{H}_2\text{O}$  erhärten. Parker erhielt 1796 ein Patent auf einen Wassermörtel, den er aus Kalknieren im London clay herstellte und Romancement nannte. Diese Kalknieren finden sich in England auch am Kanal, auf der Insel Sheppey, in Yorkshire, ferner bei Boulogne, bei Nürnberg, Culmbach, Arkona etc. Fuchs (Erdmann's Journ. 6. 1, 132) gab die ersten



wissenschaftlichen Untersuchungen über den Cement und lehrte die Verwendung von Mergeln (thonhaltigen Kalksteinen) im bayrischen Hochgebirge, in Tirol etc. Auch Kalke des Jura, Lias, Keuper, des Muschelkalks und Wiesenmergel werden auf Romancement verarbeitet.

Die Kalknieren enthalten 23 bis 26 % Thon, z. B. (I nach Schafhäutl, II nach H. Mayer):

		I	II
in HCl lösl.	Kohlensauren Kalk . . . . .	67,12	66,99
	Kohlensaure Magnesia . . . . .	1,33	1,67
	Kohlensaures Eisenoxydul . . . . .	5,50	6,95
	Kohlensaures Manganoxxydul . . . . .	1,55	—
	Thonerde . . . . .	0,41 = 75,91	0,39 = 76,00
in HCl unlös.	Kieselerde . . . . .	16,51	16,89
	Thonerde . . . . .	4,20	4,32
	Eisenoxyd . . . . .	1,03	1,72
	Manganoxyd . . . . .	0,61	—
	Magnesia . . . . .	0,41	0,37
	Kalk . . . . .	—	Spur
	Kali, Spuren von Natron . . . . .	0,88 = 23,64	— = 23,30

Die Mergel enthalten ausser  $\text{CaCO}_3$  noch  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , Glimmerschuppen. Der in HCl unlösl. Theil, der „Thon“, besteht häufig vorwaltend aus  $\text{SiO}_2$ . Den besten Cement liefern Mergel mit 20 bis 25 % Thon, doch sind auch Mergel verwendbar, die weniger oder mehr Thon enthalten. Der Thon wirkt am günstigsten, wenn er aus Silikaten von Al, Fe, K, Na besteht und möglichst wenig groben Sand enthält. Die dichtesten und festesten Mergel liefern auch den dichtesten und festesten Cement.

Beim Brennen (in Schachtöfen mit Steinkohle oder Koaks) muss die  $\text{CO}_2$  vollständig oder nahezu vollständig ausgetrieben werden, ohne dass das Material sintert. Material mit viel freier  $\text{SiO}_2$  fordert gelindere, aber anhaltende Hitze, solches mit vorwiegenden Silikaten schärfere Hitze von kürzerer Dauer. Mergel werden um so schwächer gebrannt, je mehr Silikate sie enthalten. Das beim Brennen gebildete CaO wirkt aufschliessend auf den Thon und es entsteht ein unter Abscheidung von gallertiger  $\text{SiO}_2$  in HCl lösl. Silikat. Der Process muss aber so geleitet werden, dass das gebildete Silikat unter  $\text{H}_2\text{O}$  noch CaO aufnimmt, um ein sehr basisches, wasserhaltiges Kalksilikat zu bilden. Wird zu stark gebrannt, so entstehen im Ofen basische Silikate, die unter  $\text{H}_2\text{O}$  nicht mehr CaO aufnehmen, der Cement erhärtet nicht. Die Tabelle auf der folgenden Seite zeigt (Feichtinger l. c.) die Zusammensetzung bayrischer Mergel und der aus denselben gebrannten Cemente. Die  $\text{SiO}_2$  war in letzteren zum grössten Theil lösl., doch ist alle  $\text{SiO}_2$  zusammen bestimmt.

## Mergel.

		I	II	III	IV	V
in HCl lös.	Kohlensaurer Kalk . . . . .	55,87	59,33	68,02	61,08	73,11
	Kohlensaure Magnesia . . . . .	0,60	0,88	1,60	1,08	2,13
	Kohlensaures Manganoxydul . . . . .	Spuren	—	—	0,40	Spuren
	Eisenoxyd . . . . .	5,03	6,93	2,61	4,95	2,24
	Thonerde . . . . .	1,16	4,07	5,13	2,83	1,06
	Phosphorsäure . . . . .	—	—	Spuren	Spuren	0,44
	Schwefelsaurer Kalk . . . . .	0,74	1,02	1,08	0,26	0,82
	Wasser . . . . .	1,04	4,12	6,12	2,28	1,06
in HCl unlös.	Kalk . . . . .	0,70	—	—	—	0,84
	Eisenoxyd . . . . .	2,04	1,10	1,30	1,36	2,30
	Thonerde . . . . .	2,60	1,63	1,04	0,80	2,88
	Kieselsäure . . . . .	29,19	20,14	12,70	24,05	12,10
	Kali . . . . .	0,35	0,28	0,24	0,35	0,36
	Natron . . . . .	0,50	0,46	0,62	0,50	0,53
		99,82	99,36	99,46	99,87	99,94

## Cemente.

		I	II	III	IV	V
in HCl lös.	Kalk . . . . .	44,96	46,07	52,46	47,53	50,40
	Magnesia . . . . .	1,52	0,90	0,50	2,04	1,24
	Manganoxyd . . . . .	Spur	—	—	0,56	Spur
	Eisenoxyd . . . . .	5,83	5,00	8,07	7,34	8,64
	Thonerde . . . . .	6,43	7,13	7,43	4,15	4,71
	Kohlensäure . . . . .	4,52	1,38	2,25	5,58	4,61
	Phosphorsäure . . . . .	—	Spuren	Spuren	Spuren	0,52
	Schwefelsäure . . . . .	1,20	1,96	1,30	0,40	1,10
	Kali . . . . .	0,45	0,25	0,30	0,48	0,50
	Natron . . . . .	0,64	0,56	0,78	0,60	0,73
in HCl unlös.	Eisenoxyd . . . . .	0,40	0,58	0,28	0,80	Spuren
	Thonerde . . . . .	0,74	0,36	0,83	0,60	0,70
	Kieselsäure . . . . .	32,60	34,07	25,21	28,56	25,29
	Wasser . . . . .	0,72	1,47	0,68	1,20	1,38
		100,01	99,75	100,09	99,84	99,72

Ob sich die Cemente mit  $H_2O$ , ähnlich wie gewöhnlicher Kalk, nur langsam löschen und einen Brei liefern (hydraulischer Kalk), hängt von der Art der Vertheilung des Thons ab. Ist letzterer in dem Gestein sehr gleichmässig vertheilt, so muss der Cement vor der Benutzung gemahlen werden (Romancement). Die hydraulischen Kalke und Romancemente sind hell- bis dunkelgelb und rothbraun, SG. 2,55 bis 3,00. Ihre Zusammensetzung schwankt bedeutend mehr als bei dem dichteren Portlandcement; sie enthalten stets noch eine gewisse Menge Aetzkalk, erwärmen sich frisch gebrannt mit  $H_2O$  viel stärker als Port-

landcement, um 50° und mehr, nehmen begieriger  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  aus der Luft auf und erhärten auch schneller unter  $\text{H}_2\text{O}$ . In dieser Beziehung ist indess ihr Verhalten sehr verschieden, wie sie auch sehr verschiedene Festigkeit erreichen.

Cement aus dolomitischen Kalken. Wird dolomitischer Kalk bei etwa 400° gebrannt, so dass nur  $\text{MgCO}_3$  nicht  $\text{CaCO}_3$  zersetzt wird, so erhärtet er nach dem Brennen unter  $\text{H}_2\text{O}$  (Deville, D. 179. 309; Hauenschild, Notizbl. d. V. für Fabr. von Ziegeln 1873. 280). Bei höherer T. gebrannt, quillt die Masse mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf und es erfolgt keine Erhärtung. Je weniger  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  das Gestein enthält, um so weniger  $\text{CaCO}_3$  darf beim Brennen zersetzt werden, bei reichem Gehalt an Thon darf stärker gebrannt werden, da sich alsdann Kalksilikate bilden (Michaelis, die hydraul. Mörtel. Leipzig 1869). Gätchenberger (D. 192. 421) fand, dass aus einem dolomitischen Mergel beim Brennen unter 400° guter Cement erhalten wurde, bei stärkerem Brennen wurde der Cement rissig, bei Sintertemperatur aber entstand ein durch Silikatbildung erhärtender Cement, der dem ersten durch rasches und vorzügliches Erhärten überlegen war. Der Cement aus diesem Gestein enthielt:

Kalk . . . . .	44,22	Manganoxydul . . . . .	2,33
Magnesia . . . . .	17,77	Kali und Natron . . . . .	4,72
Eisenoxyd . . . . .	3,07	Kieselsäure . . . . .	22,14
Thonerde . . . . .	3,75		

Bender (D. 198. 504) untersuchte einen dolomitischen Mergel, welcher enthielt:

	in HCl lösl.		in HCl unlösl.
Kohlensauren Kalk . . . . .	57,67	Kieselsäure . . . . .	13,60
Kohlensaure Magnesia . . . . .	19,24	Thonerde } . . . . .	4,21
Kohlensaures Eisenoxydul . . . . .	1,39	Eisenoxyd } . . . . .	
Kohlensaures Manganoxydul . . . . .	1,11	Phosphorsäure . . . . .	0,12
Thonerde . . . . .	0,25	Kalk . . . . .	0,26
Phosphorsäure . . . . .	0,31	Magnesia . . . . .	0,40
Wasser . . . . .	1,12	Rest . . . . .	1,74

Er erhielt weder bei schwachem, noch bei starkem Brennen bis zur Sinterung einen kräftig erhärtenden Cement. In Oberkammerloh bei Tegernsee erhält man nach Feichtinger vorzüglichen Romancement aus Mergel, der in den einzelnen Schichten folgende Zusammensetzung besitzt:

	Kohlensaurer Kalk . . . . .	45,31	48,64	46,59	46,28
in	Kohlensaure Magnesia . . . . .	25,44	24,30	26,37	27,30
HCl	Eisenoxyd . . . . .	1,24	1,63	1,41	1,12
lösl.	Thonerde . . . . .	0,94	1,28	1,10	0,74
	Wasser . . . . .	2,89	4,26	1,47	1,31
in	Kieselsäure . . . . .	20,52	16,87	19,74	20,39
HCl	Thonerde . . . . .	2,97	2,48	2,79	2,47
unlösl.	Eisenoxyd . . . . .	0,60	0,43	0,55	0,46
		99,91	99,89	100,02	100,07

**Portlandcement.** Aspdin stellte 1824 zuerst Cement aus Kalkstein und Thon dar, indem er die Mischung brannte, bis alle  $\text{CO}_2$  entwichen war und das Produkt pulverte. Schon vor Aspdin hat man auf ähnliche Weise in Frankreich und England Cement bereitet; er aber ermittelte das richtige Mischungsverhältniss und die geeignete T. Paslay gab 1826 den Anstoss zur Entwicklung der englischen Cementindustrie und 1850 wurde zuerst Portlandcement in Deutschland von Gieron bei Stettin und 1852 von Bleibtreu auf Wollin hergestellt.

Man benutzt zur Herstellung von Portlandcement leicht zertheilbaren Kalk wie Mergelerde, Kreide, tuffartigen oder mulmigen Süßwasserkalk (Wiesenkalk). Diese Kalksteine müssen gemahlen, sand- und feuersteinhaltige Kalke müssen geschlämmt werden. Etwaiger Thongehalt des Kalkes ist in Rechnung zu stellen. Aus magnesiahaltigen Kalken, bei denen sich der Thonzusatz lediglich nach dem Kalkgehalt berechnet, da die Magnesia nicht als Ersatz des Kalkes in Betracht kommt, erhält man stets geringwerthigere Cemente als aus reinem Kalk (Erdmenger, D. 209. 286; 211. 13; Frühling, Notizbl. 1875. 83). Allain (Notizbl. 1870. 79) will einen Barytcement hergestellt haben, der härter sei als irgend ein anderer, nach Aaron (Notizbl. 1872. 293) ist der Barytcement allenfalls als Luftmörtel, nicht aber als Wassermörtel verwendbar. Der mit dem Kalk zu mischende Thon soll möglichst wenig Sand, aber viel mehr  $\text{SiO}_2$  als die eigentlichen Kaoline enthalten. Meist kommen leicht schmelzbare Thone mit erheblichem Gehalt von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und Alkalien zur Anwendung. Auch  $\text{MgO}$  erhöht nach Frühling (Notizbl. 1875. 83) die Schmelzbarkeit, doch wirken mehr als 4% ungünstig. Erprobte Thone enthielten ( $\text{CO}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -frei):

Kieselsäure . . . .	60,06	59,25	60,00	62,48	68,45
Thonerde . . . .	17,79	23,12	22,22	20,00	11,64
Eisenoxyd . . . .	7,08	8,53	8,99	7,33	14,80
Kalk . . . . .	9,92	—	4,18	6,30	0,75
Magnesia . . . .	1,89	2,80	1,60	1,16	—
Kali . . . . .	2,50	1,87	1,49	1,74	1,90
Natron . . . . .	0,73	1,60	0,72	0,37	2,10
Gips . . . . .	0,60	2,73	0,89	0,60	—

Statt Thon wird auch Mergel, statt Kalk Kalkmergel benutzt, Dorn (Der Liasschiefer, Tübingen 1877) empfahl bituminösen Liasschiefer, Frühling (Notizbl. 1870. 180) bituminöse Schiefer und Stückkalke. Diabas und Diorit (Balling, Ch. C. 1871. 602; Erdmenger, W. J. 1880. 506) befördern sehr stark das leichte Sintern und Schmelzen. Ebenso wirkt Flussspath (Erdmenger, Thonindustrie-Ztg. 1882. 27, 65), nur dass er auch das Zerfallen befördert und die Masse mürber macht; Er eignet sich besonders für mangelhaft sich aufschliessende Rohmasse und bei nicht mehr als 2% beeinträchtigt er, abgesehen von einer Verfärbung, die Qualität nicht.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bringt bei 0,5% die Masse leichter zum Sintern und giebt besseren Brand, die Einwirkung der Koaksschlacke wird verhindert und der Cement hält besser das zur Erhärtung nöthige  $\text{H}_2\text{O}$  zurück. Die Qualität des Cements wird im Uebrigen durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nicht beeinflusst (Erdmenger, D. 218. 503).

in Tirol, Oberbayern, bei Salzburg verarbeitet man Mergel, welche ohne jeden Zusatz bis zur Sinterung gebrannt guten Cement liefern. Derartige Mergel von Perlmoos enthält nach Feichtinger (D. 174. 433):

	in HCl lösl.		in HCl unlösl.
Kohlensauren Kalk . . . . .	70,64	Kieselsäure . . . . .	15,92
Kohlensaure Magnesia . . . . .	1,02	Thonerde . . . . .	3,08
Eisenoxyd . . . . .	2,58	Eisenoxyd . . . . .	1,40
Thonerde . . . . .	2,86	Kali . . . . .	0,55
Gips . . . . .	0,34	Natron . . . . .	0,82 = 21,77
Wasser u. organ. Substanz	0,79 = 78,23		

Die Rohmaterialien zur Cementfabrikation werden aufs Innigste gemischt und zwar als Pulver (trockenes Verfahren), nach dem Schlämmen des einen Bestandtheiles als Brei mit dem trocknen Pulver des andern (halbnasses Verfahren) oder nach dem Schlämmen von Thon und Kalk in Form von Schlamm. Nach Michaelis (l. c. 215) müssen Thon und Kalk in solchem Verhältniss angewandt werden, dass der Cement auf 80 Aeq.  $\text{SiO}_2$  210 bis 230 Aeq.  $\text{CaO}$  und 15 bis 25 Aeq.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  enthält, werden  $\text{SiO}_2$  und die Sesquioxide (als Säuren) dem  $\text{CaO}$  gegenübergestellt, so ergeben sich als Grenzwerte:

100 ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$ ) 200  $\text{CaO}$  und 100 ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$ ) 240  $\text{CaO}$ .

Unter 200  $\text{CaO}$  tritt Zerfallen, über 240 Treiben ein, es empfiehlt sich, nicht unter 220  $\text{CaO}$  zu gehen und man darf um so mehr  $\text{CaO}$  (bis 240) anwenden, je inniger die Mischung ist. Der Formel 100 ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$ ) 220  $\text{CaO}$  entspricht die Zusammensetzung:

$\text{CaO}$  60,14,  $\text{SiO}_2$  24,46,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  6,59,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  2,92, Alkali, Rest.

Ganz reiner  $\text{CaO}$  (der 56  $\text{CaO}$  liefert) fordert auf 1 Ctr. rund 15 kg Thon. Abgesehen von den Verunreinigungen, welche dies Verhältniss abändern, erhöht man den  $\text{CaO}$ -Gehalt, um schweren, langsam, aber vorzüglich erhärtenden Cement zu erhalten, oder den Thongehalt, um prompteres Binden zu erzielen.

Aus dem auf die angedeutete Weise hergestellten, innigen Gemisch der Rohmaterialien werden möglichst dichte Ziegel geformt, die man trocknet und in Schachtöfen, auch in Ringöfen brennt. Zum Brennen ist helle Weissglut (etwa 2000°) erforderlich, deren Intensität man nach der Farbenveränderung des Cements beurtheilt. Bei dunkler Rothglut entsteht  $\text{CaO}$ , der aufschliessend auf den Thon wirkt und Silikat bildet, bei heller Rothglut ist die Masse in  $\text{HCl}$  völlig lösl. geworden, sie erhitzt sich aber noch stark mit  $\text{H}_2\text{O}$  und erhärtet nur schwach. Bei steigender T. wird  $\text{CaO}$  mehr und mehr von den Silikaten gebunden, die Erhitzung mit  $\text{H}_2\text{O}$  schwindet und die Erhärtungsfähigkeit wächst. Bei Weissglut entsteht eine gesinterte, mehr oder weniger poröse, ziemlich feste, durch Eisenoxydkalk graugrüne Masse, der fertige Cement. Bei noch höherer T. wird der Cement blaugrau, es entsteht Ferrosilikat, zuletzt verschwindet  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vollständig, die Masse schmilzt, wird obsidianartig und durch Ferrosilikat grünschwarz.

Bisweilen zerfällt der Cement bei Beginn des Brandes und beim Abkühlen zu Pulver, welches mit  $\text{H}_2\text{O}$  schlecht oder kaum noch er-

härtet. Dies geschieht nach Michaelis (J. pr. 100. 265), wenn zu wenig  $\text{CaO}$  vorhanden ist, um  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vor der theilweisen Verbindung mit  $\text{SiO}_2$  zu bewahren. Es entsteht dann eine Verbindung, die beim Abkühlen zerfällt. Nach Erdmenger (Thonindustrie-Ztg. 1881. 51) zerfällt der Cement bei zu scharfem Zug im Ofen oder bei Anwendung von aschenreichem Koaks, da die Asche auf  $\text{CaO}$  wie Thon einwirkt. Frühling (Notizbl. 1875. 84) sucht die Ursache des Zerfallens in zu langsamem Brennen. Nach Le Chatelier (C. r. 94. 867; Thonindustrie-Ztg. 1882. 203) erweicht das Silikat  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  bei zu hoher T. und bildet eine etwas durchscheinende Masse, die bald kryst. wird und dann zu Pulver zerfällt. Nach Schott enthält zerfallener Cement oft über 30 %  $\text{CaCO}_3$  und eine entsprechende Menge freier, in  $\text{KOH}$  lösl.  $\text{SiO}_2$ .

Der fertige Cement wird sehr fein gewaschen und gesiebt.

Eigenschaften. Portlandcement ist hell- bis dunkelgrau, mit einem Strich ins Blaue oder Grüne. Nach Pettenkofer (D. 113. 367) sind die kleinsten Theile blättrig oder schiefrig, so dass sie sich sehr dicht aneinander lagern können. Erdmenger, Thonindustrie-Ztg. 1880. 366) fand nur rundliche Körner mit drüsenförmig löchriger Oberfläche, trachytartig zerrissen. Le Chatelier (C. r. 94. 876) unterschied unter dem Polarisationsmikroskop Tricalciumaluminat  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$ , als Hauptbestandtheil Kalkperidot  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , vielleicht der einzig wirksame Bestandtheil des Cements, ferner Calciumferrialuminat  $2(\text{AlFe})_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$ , der am leichtesten schmelzbare Bestandtheil, und  $\text{Mg}$ -Verbindungen.

SG. 3,2 (Michaelis l. c., Pettenkofer, D. 113. 367), 2,99 bis 3,08 (Seger und Aron, D. 225. 568), 3,11 bis 3,23, im Mittel 3,123 (Schumann, Thonindustrie-Ztg. 1883. 236). Nach Erdmenger (D. 227. 410) steigt SG. bis zum garen Zustand des Cements und sinkt wieder bei höherer T. Portlandcement ist also dichter als Romancement, giebt deshalb auch dichteren, festeren Mörtel und absorbiert weniger begierig  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$ .

#### Zusammensetzung des Portlandcements.

	Englischer Portlandcement				Amöneburg	Bonn	Kufstein	Lüneburg
Kalk . . . . .	54,11	54,40	57,0	56,68	58,03	57,18	55,78	62,02
Magnesia . . . . .	0,75	0,86	2,5	0,57	2,39	1,32	1,62	1,13
Thonerde . . . . .	7,75	7,73	6,5	7,74	11,30	9,20	8,90	6,52
Eisenoxyd . . . . .	5,30	5,50	4,5	3,70	3,36	5,12	6,05	2,82
Kali . . . . .	1,10	0,86	1,0	0,63	0,72	0,58	0,75	0,57
Natron . . . . .	1,66	1,78	0,2	—	—	0,70	1,06	1,70
Kieselsäure . . . . .	22,23	23,72	15,9	22,74	21,11	23,36	22,53	22,58
Phosphorsäure . . . . .	0,75	—	—	—	—	—	—	—
Schwefelsäure . . . . .	1,00	1,12	—	—	—	0,64	1,85	1,15
Gips . . . . .	—	—	—	1,66	0,51	—	—	—
Kohlensäure . . . . .	2,15	2,80	2,6	3,50	0,83	1,90	1,46	1,51
Unlösliches . . . . .	2,20	—	9,4	0,53	0,49	—	—	—
Wasser . . . . .	1,00	0,96	0,4	1,90	0,54	—	—	—

Auf wasser- und kohlensäurefreien Zustand berechnet:

	Eng- lischer Cement	Stettiner		Stern- Cement	Wildauer		Französ. Cement		
Kalk . . . . .	59,06	62,81	61,74	61,64	61,91	60,33	60,90	62,62	61,45
Magnesia . . . . .	0,82	1,14	2,24	—	1,15	0,23	—	—	—
Kieselsäure . . . . .	24,07	23,22	25,63	23,00	24,19	25,96	25,40	25,45	25,13
Thonerde . . . . .	6,92	5,27	6,17	6,17	7,66	7,04	14,00	7,38	9,44
Eisenoxyd . . . . .	3,41	2,00	0,45	2,13	2,54	2,46	—	4,55	2,36
Kali . . . . .	0,73	1,27	0,60	—	0,77	0,94	—	—	—
Natron . . . . .	0,87	—	0,40	—	0,46	0,30	—	—	—
Schwefelsaurer Kalk	2,85	1,30	1,64	—	—	1,52	—	—	1,22
Thon und Sand . .	1,47	2,54	1,13	—	1,32	1,04	—	—	—

Cement enthält auch Sulfide, Sulfate, Unterschwefligsäure- und Unterschwefelsäuresalze (Kämmerer, Notizbl. 1877. 304; 1878. 343; vergl. Erdmenger, D. 230. 72; Schott, Notizbl. 1878. 111).

Als mittlere Zusammensetzung gibt Michaelis (l. c.) an:

Kalk . . . . .	60,05	Magnesia . . . . .	1,17
Kieselsäure . . . . .	24,31	Kali . . . . .	0,80
Thonerde . . . . .	7,50	Natron . . . . .	0,74
Eisenoxyd . . . . .	3,34	Gips . . . . .	1,82

Bei 12 an der Kgl. Prüfungsstation für Baumaterialien in Berlin untersuchten deutschen Portlandcementen (Mitth. aus d. Kgl. Versuchsanstalten 1883) lag die Zusammensetzung zwischen folgenden Grenzen (a). Candlot (Etudes pratiques sur le ciment de Portland, Paris 1886) giebt als äusserste Grenzen für französische und ausländische Portlandcemente an (b):

	a	b
Kalk . . . . .	61,26—64,41	58 — 67
Kieselsäure . . . . .	19,80—25,37	26 — 20
Thonerde . . . . .	4,31— 8,29	5 — 10
Eisenoxyd . . . . .	2,47— 3,96	2 — 6
Magnesia . . . . .	0,47— 2,23	0,5— 3
Alkalien . . . . .	0,80— 2,27	—
Schwefelsäure . . . . .	0,41— 1,70	0,5— 2
Unaufgeschlossen . . . . .	0,35— 1,38	—
Glühverlust . . . . .	0,66— 1,51	—

Von allen Cementen besitzt Portlandcement die grösste Bindekraft und Festigkeit. Mit  $H_2O$  zu dickem Brei angerührt, bindet er je nach seiner Zusammensetzung und der T., bei welcher er gebrannt wurde, mehr oder minder schnell und erlangt mit der Zeit grosse Festigkeit. Als langsam bindend sind Cemente zu bezeichnen, die in Stunden oder in längerer Zeit abbinden. Bei manchen Cementen erfolgt das Abbinden schon in 5 bis 10 Minuten. Höherer Kalkgehalt gibt bei geeignetem Brande schweren, dichten, langsam erhärtenden Cement, während hoher Thongehalt schnelles Binden veranlasst. Hohe T. des  $H_2O$  beschleunigt das Abbinden. Langsam bindender Cement

darf sich während des Abbindens nicht wesentlich erwärmen, rasch bindende zeigen eine merkliche Temperaturerhöhung. Der Cement darf beim Abbinden sein Volumen so gut wie absolut nicht verändern, er darf nicht „treiben“. Ein unter  $H_2O$  erhärtender Kuchen darf sich nicht verkrümmen und keine Kantenrisse bekommen. Beim Treiben erfolgt Zerklüftung des Cements unter allmählicher Lockerung des zuerst gewonnenen Zusammenhangs, was zu gänzlichem Zerfallen des Cements führen kann.

Beim Lagern in trockner Luft gewinnt Cement an Bindekraft, er wird feiner, bindet langsamer ab und wird volumenbeständiger. Die Verzögerung des Abbindens erklärt sich nach Schumann (Notizbl. 1878. 159) dadurch, dass sich beim Lagern jedes einzelne Cementtheilchen mit einer dünnen Schicht von Hydratverbindungen resp. von  $CaCO_3$  bedeckt, welche das Eindringen von  $H_2O$  beim Anmachen auf eine gewisse Zeit verhindert. Nach Erdmenger (Thonindustrie-Ztg. 1880. 105) können Cemente, die ganz frisch langsam binden, durch Lagerung schneller bindend werden. Er fand (D. 215. 538; 216. 63), dass frischer Cement frei ist von  $CO_2$ , beim Lagern aber  $CO_2$  anzieht (bis 2,2% in 8 Monaten). Dabei verbessert er sich bis zu einer bestimmten Grenze. Frischer Cement hatte SG. 3,2, nach Aufnahme von 2,2%  $CO_2$  2,96. Die Verbesserung ist ein rein innerlicher Molekularvorgang; der im Innern eines Fasses befindliche Cement gewinnt durch Lagerung mehr als der oben aufliegende, welcher  $CO_2$  absorbiert und dadurch langsamer bindend wird (Thonindustrie-Ztg. 1878. 35).  $CO_2$  stumpft auch die Erwärmungsfähigkeit des Cements beim Anmachen mit  $H_2O$  ab. Diese Abstumpfung wird schneller als durch Lagern erreicht, wenn man  $CO_2$  abgebende Salze wie Bikarbonate oder wenig  $H_2O$  beimischt. Das Abstumpfen durch  $CO_2$  gibt höheren Festigkeitsgrad als das Abstumpfen durch  $H_2O$ . Das Maximum der Festigkeit erreicht Cement, wenn SG. von 3,20 auf 3,12 herabgegangen und 0,8%  $CO_2$  aufgenommen sind. Bei längerem Lagern tritt Verschlechterung ein. Beim Lagern erfolgt eine Kontraktion des Cements (während er spezifisch leichter wird), und wenn diese ihr Maximum erreicht, so besitzt der Cement auch seine grösste Festigkeit. Einige Zeit darauf beginnt ein Wachsen des Volumens und nun wird der Cement, wenn auch vor Feuchtigkeit und  $CO_2$  geschützt, träge im Abbinden und erhärtet langsamer. Wenn SG. des gelagerten Cements unter 3,1 herabgegangen ist, kann es durch starkes Ausglühen wieder auf 3,2 bis 3,23 gebracht werden. Nach Heintzel (D. 228. 277) färbt sich Cement am Licht gelb durch Oxydation der Eisenverbindungen. Gleichzeitig nehmen Bindezeit und Festigkeit ab (?).

Dem fertigen Cement wird  $Na_2CO_3$  zugesetzt, um ihn langsamer bindend zu machen;  $Na_2CO_3$  wirkt wie  $CO_2$ , bewirkt aber keine Vergrößerung der Kontraktion, auch befähigt es den Cement, das zur Erhärtung erforderliche Wasser zurückzuhalten. Zu schwach gebranntem Cement gibt man einen Zusatz von ungebranntem Gips, der hier nach Schott (Notizbl. 1878. 107) wie beim gebrannten Kalk wirkt. Er veranlasst langsames Abbinden und ersetzt mithin das Ablagern. Auf bereits abgelagerten Cement wirkt Gips schädlich. Nach Dyckerhoff (Notizbl. 1878. 112) macht Gips auch scharf gebrannten, rasch bindenden Cement langsamer bindend, veranlasst aber eine stärkere Aus-



**dehnung** des Cements während des Erhärtens. Nach Erdmenger (Thonind.-Ztg. 1878. 55; D. 230. 71) liegt die Grenze des Gipszusatzes bei 2%, grösserer Zusatz vermindert die Festigkeit und führt zu Zerklüftung des Cements. Nach Tomei (Notizbl. 1879. 162) beschleunigen die Sulfate der Alkalimatte das Abbinden, alle übrigen Sulfate, auch Alaun, verzögern sie. Leicht gebrannte MgO erhält nach Erdmenger (D.R.P. 26130) Cement mit höherem Sandzusatz noch bindefähig, macht ihn widerstandsfähiger gegen Seewasser und verhindert die Bildung von Haarrissen an der Luft. Je magerer der Mörtel gehalten wird, um so mehr MgO (bis 30%) darf man beimischen. Ein Zusatz von Schlackenmehl, gemahlenem Trass, Thonschiefer, Kalkstein zum Cement bewirkt keine Verbesserung, ist vielmehr einem Zusatz von Sand gleich zu achten und jedenfalls zu verwerfen.

**Erhärtungsprozess.** Bald nach dem Anmachen des Cements mit  $H_2O$  erfolgt das Anziehen oder Abbinden desselben, er erlangt so viel Zusammenhang, dass er in  $H_2O$  nicht mehr zerfällt. Das  $H_2O$ , in welchem er liegt, wird alkalisch, enthält CaO, Alkalien,  $SiO_2$  in Lsg. und überzieht sich mit einer Haut von  $CaCO_3$ . Die Härte des abgebindenen Cements nimmt an der Luft und unter  $H_2O$  allmählich zu und der Cement enthält dann chemisch gebundenes  $H_2O$  und  $CO_2$ . Nach Feichtinger band Cement gleich nach dem Anmachen 0,99, nach 4 Stunden 1,41, nach 20 Stunden 2,29, nach 24 Tagen 10,40, nach 35 Tagen 11,43, nach 56 Tagen 11,60  $H_2O$ . Ein und derselbe Cement kann nach Winkler verschiedene Mengen  $H_2O$  binden; er fand in einer Probe 12,1, bei einer andern 20,3%  $H_2O$ . Soll der Cement völlig erhärten, so muss er während des ganzen Verlaufs des Erhärtungsprozesses hinreichend feucht erhalten werden. Trocknet er in den ersten Wochen zu stark aus, so erlangt er nicht die volle Festigkeit. Im Sommer bindet Cement rascher als im Winter, er wird aber bei niedriger T. fester. Frost unmittelbar nach der Verarbeitung hindert die Erhärtung wesentlich. Nach Erdmenger (Thonind.-Ztg. 1878. 46) erlangt Cement in lauwarmem  $H_2O$  grössere Festigkeit als in heissem oder kaltem. Nach Michaelis erhärtet Cement mit kochend heissem  $H_2O$  nicht schneller und erlangt weit geringere Festigkeit. Hartes  $H_2O$  verlangsamt das Abbinden und erhöht die Festigkeit (Heintzel, Notizbl. 1878. 225; Michaelis D. 230. 141). In Meerwasser bindet Cement etwas langsamer ab, als in süssem  $H_2O$ , und manche Cemente werden durch Meerwasser zerstört, indem die Mg-Salze dem Cement CaO entziehen. Vicat (C. r. 46. 190), Malaguti und Durocher (C. r. 39. 183), Rivot und Chatony (D. 143. 352) schreiben den im Meerwasser enthaltenen Gasen ( $CO_2$ ,  $H_2S$ ) die Beschädigungen der Wasserbauten zu.

Langsam bindender Cement erwärmt sich mit  $H_2O$  sehr wenig, schnell bindender, sehr fein gemahlener, frischer Cement am stärksten (um 9 bis 10, auch 12°). Bei Verwendung grösserer Mengen Cement kann die T. nach Herzog (W. J. 1882. 647) beim Abbinden um 32° steigen und befördert somit die Festigkeit.

Mit  $H_2O$  erhärteter Cement kann durch vorsichtiges Brennen regeneriert werden und erlangt dann bei abermaligem Anmachen mit  $H_2O$  dieselbe Härte wie bei der ersten Benutzung (Michaelis, Schott D. 202. 445). Durch Behandeln mit sehr viel destillirtem  $H_2O$  wird

fein zertheilter Cement nach Gunning (J. pr. 62. 318) vollständig zersetzt, 2,035 g hinterliessen nach 17tägiger Behandlung mit 40 kg  $\text{H}_2\text{O}$  1,752 g braunen flockigen Rückstand. 15 g erhärteter Cement gab in zwei Monaten an 60 l  $\text{H}_2\text{O}$  ab: 1,408 g  $\text{CaO}$ , 0,032 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 0,102 g  $\text{SiO}_2$ . Bei der Benutzung des Cements wird derselbe durch die  $\text{CO}_2$  des  $\text{H}_2\text{O}$  geschützt. Diese bildet  $\text{CaCO}_3$  und scheidet  $\text{SiO}_2$  ab und beide verstopfen die Poren und hindern das weitere Eindringen von  $\text{CO}_2$ . Ein 4 cm starker Guss von Cement enthielt nach 20 Monaten in der äussersten Schicht 31, in einer Tiefe von 9 mm 0,9%  $\text{CO}_2$ . An der Luft erhärtet Cement schneller als im  $\text{H}_2\text{O}$  und die Oberfläche wird fester, im Innern aber zeigt sich der gleiche Härtegrad. In lockere, mit Sand gemischte Cementmasse dringt  $\text{CO}_2$  tiefer ein und kann dann zerstörend wirken.

Nach Schott (D. 202. 437) erhärtet Cement mit kalt gesättigter Lsg. von kryst.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  angemacht sofort, mit verd. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder mit reinem  $\text{H}_2\text{O}$  angemacht erlangt Cement in Lsg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  den äussersten Grad von Härte. Ist der Cement gegen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  im Ueberschuss, so wird die Lsg. völlig ätzend. Auch Lsgn. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Ammoniumoxalat und -Karbonat geben sehr harte Massen, obwohl das Produkt im letzteren Fall 57,6%  $\text{CaCO}_3$  und 2,1%  $\text{MgCO}_3$  enthielt und nach dem Erhärten 9,18% lösl.  $\text{SiO}_2$  abgab, während mit  $\text{H}_2\text{O}$  angemachter Cement nur 0,883% lösl.  $\text{SiO}_2$  abgab. Schott erhielt auch sehr gut erhärtende Cemente aus chemisch reinen Materialien in folgenden Verhältnissen:

	1	2	3	4
Kieselsäure . . . .	23,8	23,8	23,3	24,3
Thonerde . . . .	11,4	—	6,5	6,9
Eisenoxyd . . . .	—	11,4	4,7	4,8
Kalk . . . .	64,8	64,8	65,4	64,1
	100,0	100,0	99,9	100,1

Eine Probe von Nr. 2 gab mit 1,2 NaOH die härteste bis dahin beobachtete Cementmasse.

In Dünnschliffen von Cement erkennt man als überwiegenden Bestandtheil ein zelliges, milchfarbiges Maschenwerk aus opaliger Substanz, dessen Maschen mit spiegelglänzendem Kalkhydrat übersponnen sind. Letzteres scheint aus zusammengerollten Glasfäden gebildet zu sein, die aus manchen Löchern an den Rändern hervorquellen. In der ganzen Masse liegen ausserdem einzelne unzersetzte Cementpartikelchen zerstreut (Erdmenger, Thonind. Ztg. 1880. Beilage 40).

Nach Fuchs (D. 49. 271) beruht die Erhärtung des Cements wesentlich auf der Bildung von Calciumsilikat. Nach Vicat (Pelouze et Frémy, Traité de chimie) entsteht beim Brennen thonhaltigen Kalksteines ein Aluminiumcalciumsilikat, welches  $\text{H}_2\text{O}$  chemisch bindet und dadurch das Erhärten veranlasst. Nach Kuhlmann (A. ch. 1847. 364) enthalten hydraulische Kalke dem Mesotyp, Apophyllit, Stilbit analoge  $\text{H}_2\text{O}$ -haltige Verbindungen, die das beim Brennen verlorene  $\text{H}_2\text{O}$  beim Erhärten wieder aufnehmen. Dieselben Verbindungen bilden sich  $\text{H}_2\text{O}$ -frei bei der Herstellung des Portlandcementes. Pettenkofer (D. 113. 368) billigt die Ansicht v. Fuchs', macht aber die Erhärtung von der

**Zusammensetzung** des Thones und von der Kohärenz des Cements abhängig. Je dichter die Materialien sind, um so festeren hydraulischen Mörtel liefern sie.

Feichtinger (D. 152. 40) unterscheidet drei verschiedene chemische Wirkungen: die Hydratisirung der Silikate, der  $\text{SiO}_2$  und des  $\text{Ca(OH)}_2$ , die Verbindung der Silikate und  $\text{SiO}_2$  mit  $\text{Ca(OH)}_2$ , und die Bildung des  $\text{CaCO}_3$  aus dem überschüssigen  $\text{Ca(OH)}_2$ . Der erste Prozess veranlasst das Anziehen oder Abbinden, der zweite die Erhärtung, welche durch den dritten Prozess noch gesteigert wird.

Nach Winkler (J. pr. 67. 444) beruht die Erhärtung der Romancemente und der mit Trass, Puzzolan und Ziegelmehl dargestellten Cemente. die sämmtlich  $\text{Ca(OH)}_2$  enthalten, auf der Verbindung von  $\text{SiO}_2$  oder saurem Silikat mit  $\text{CaO}$  zu basischem Silikat. Bei Portlandcement, welcher kein  $\text{Ca(OH)}_2$  enthält, zerfällt ein Silikat aus 3 bis 4  $\text{CaO}$  und Alkali und 1  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{Ca(OH)}_2$ , Calciumsilikat und Calciumaluminat;  $\text{Ca(OH)}_2$  bildet mit  $\text{CO}_2$  Karbonat. Der erhärtete Portlandcement enthält dieselben Verbindungen wie der Romancement (vergl. Feichtinger, D. 174. 437; 176. 378; Winkler, D. 175. 208; 178. 223). Nach Rivot und Chatoney (C. r. 43. 302. 785; W. J. 1856. 131) bildet sich beim Brennen  $\text{SiO}_2$ -haltiger Kalksteine  $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$  und die Erhärtung des Cements beruht auf der Aufnahme von  $6\text{H}_2\text{O}$  durch dies Silikat. Beim Brennen thonhaltigen Kalks entstehen  $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$  und  $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ . Beide Verbindungen nehmen beim Erhärten  $6\text{H}_2\text{O}$  auf, das Aluminat ist aber weniger beständig und kann durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt werden. In sehr stark gebranntem Cement ist ein Calciumaluminiumsilikat vorhanden, welches durch  $\text{H}_2\text{O}$  zunächst in die beiden genannten Verbindungen zerfällt. Nach Heldt (J. pr. 94. 209) enthält Cement Thonerdekalk, Eisenoxydkalk und Calciumsilikat. Bei Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}$  werden die ersten Verbindungen und das Silikat zersetzt, es entsteht  $\text{Ca(OH)}_2$ , welches das Silikat  $5\text{CaO}.3\text{SiO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaCO}_3$  bildet. Bei weiterer Einwirkung von  $\text{CO}_2$  entsteht neutrales Silikat und  $\text{SiO}_2$ , welche die Theilchen des  $\text{CaCO}_3$  zu steinharter Masse verkittet. Frémy (C. r. 60. 993; 67. 1205; D. 177. 376; 192. 53) bestreitet die Ansichten von Vicat, Rivot und Chatoney, die wesentlichen Bestandtheile des Cements sind nach ihm  $\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $2\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ , daneben entstehen Calciumaluminiumsilikate, welche mit Kalk erhärten. Diesen Kalk liefern, falls er nicht frei vorhanden ist, die Aluminate, die durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt werden. Nach Michaëlis entstehen beim Erhärten der Romancemente, die freies  $\text{Ca(OH)}_2$  enthalten,  $2\text{CaO}.\text{SiO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  und  $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 3\text{H}_2\text{O}$  und ausserdem  $\text{CaCO}_3$ . Portlandcement enthält kein  $\text{Ca(OH)}_2$ , sondern die genannten Silikate und Aluminate, die beim Erhärten  $\text{H}_2\text{O}$  aufnehmen. Ausserdem zerfallen sehr basische Verbindungen von Kalk mit den Sesquioxiden durch  $\text{H}_2\text{O}$  in minder-basische und freies  $\text{Ca(OH)}_2$ , es entsteht  $\text{CaCO}_3$ , auch zersetzt  $\text{CO}_2$  Calciumsilikat, dessen  $\text{SiO}_2$  die Cementtheilchen verkittet. Der erhärtete Portlandcement enthält  $5\text{CaO}.3\text{SiO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ca(OH)}_2$ . Knapp (Amtl. B. über die Wiener Weltausstellung 1875. 3. 588) legt bei der Erklärung der Erhärtung des Cements den physikalischen Verhältnissen wesentliche Bedeutung bei. Nach ihm ist die Erhärtung davon abhängig, 1. dass überhaupt  $\text{H}_2\text{O}$  gebunden wird,

2. dass dabei keine merkliche Wärme entwickelt wird, dass der Prozess langsam verläuft, 3. von der Menge des  $H_2O$ , welches dabei gebunden wird, 4. von der Menge des beim Anmachen des gepulverten Cements verwendeten  $H_2O$ , 5. von dem Korn der gepulverten Masse, 6. von der Zeit der Einwirkung des  $H_2O$ , 7. von dem mechanischen, der Ausdehnung entgegenwirkenden Widerstand, 8. von der Raumerfüllung und dem Volumengewicht. Erdmenger (Thonind.-Ztg. 1879. 4, 171, 454; 1880. 96, 160; 1881. 96, 228, 333, 340; W. J. 1880. 499; 1881. 541) schliesst sich im Allgemeinen den Ausführungen von Knapp an und sucht die Erhärtung mehr durch physikalische als durch chemische Verhältnisse zu erklären. Auch Frühling (W. J. 1883. 645) stimmt dem bei und leugnet die Bildung bestimmter Silikate als Grundlage der Erhärtung. Erhärteter Cement wirkt allgemein nur als dichtes  $Ca(OH)_2$ . Die natürlichen  $H_2O$ -haltigen Kalksilikate, die man als Typen der erhärtenden Mörtelsubstanz angenommen hat, zersetzen nicht Ammoniaksalze, während in der Regel der gesammte Kalkgehalt eines Cementmörtels auf Ammoniaksalze wirkt. Die Aufgabe der Cementfabrikation besteht darin, möglichst viel Kalk in den Cement zu bringen und so zu binden, dass er sich ohne Volumenvergrösserung hydratisirt. Frühling hielt  $CaO$  unter einem Druck von 20 bis 25 kg auf 1 qcm 8 Tage unter  $H_2O$  und erhielt eine Masse von einer Zugfestigkeit, die annähernd derjenigen guter Portlandcemente entsprach, aber nicht wasserbeständig war. Die Wasserbeständigkeit des Cements ist von  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  und  $Fe_2O_3$  in einer bis jetzt noch nicht völlig erklärbaren Weise abhängig. Die Rolle der  $SiO_2$  ist jedenfalls keine sehr bedeutende, viel wichtiger erscheint die  $Al_2O_3$ , deren Neigung, mit  $CaO$  unter Mitwirkung von  $H_2O$  eine erstarrende Masse zu bilden, so gross ist, dass flüssiger Kalkbrei durch wenig Thonerdehydrat alsbald erstarrt und unter  $H_2O$  erhärtet. Die lockere Masse trocknet an der Luft ein und zerklüftet.

Levoir (Rec. trav. chim. 5. 59; W. J. 1884. 695, 712; 1885. 636) nimmt die Bildung von gallertartiger  $SiO_2$  an der Oberfläche an, welche in den kryst. Zustand übergeht. Ueber Nachhärtung von Portlandcement macht F. Schiffner (Deutsche Bauztg. 1886. 419) Angaben. Foy (Annal. industr. 1887. 90) hält Aluminiumsilikat für wichtig. Nach Untersuchungen von Michel (J. pr. 33. 548; W. J. 1886. 585) über die Hydraulicität der Cemente tragen  $SiO_2$  und  $Al_2O_3$  als solche zur Erhärtung bei: besonders bewirkt  $SiO_2$  die Nachhärtung, während  $Al_2O_3$  das erste Abbinden verursacht. Kalk wirkt direkt. Zulkowski (Ber. d. österr. chem. Gesellschaft 1889. 57) stellte folgende Erhärtungstheorie auf:

1. Das Brennen des natürlichen und künstlichen hydraulischen Kalkes bewirkt eine Aufschliessung der Thonerdeeeisenoxysilikate durch den Kalk unter Bildung eines stark basischen, von  $H_2O$  angreifbaren Silikats.

2. Wird die T. bis zum Schmelzen getrieben, so wird sämmtlicher Kalk gebunden und die hydraulischen Eigenschaften hören auf.

3. War nur Sinterung eingetreten, so ist das Produkt ein Gemenge von freiem Kalk und einem geschmolzenen oder gefritteten basischen Silikate.

Nach H. de Parsons (Engineering; Deutsche Töpf. u. Ziegl.-Ztg.

1888. 585) ist auch Zucker auf die Erhärtung von Einfluss. Ein Zusatz von 1% Melasse verzögert das Abbinden und verringert innerhalb 3 Monaten die Festigkeit. Er führt die Wirkung auf mechanische Ursachen zurück.

Ein Gehalt des Cements von MgO veranlasst starkes Treiben desselben. Nach Lechartier (C. r. 102. 1223) begann ein Cement von der Zusammensetzung:

SiO <sub>2</sub> . . .	17,42	CaO . . .	43,56
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,82	MgO . . .	20,18

nach einem Jahr derart sich auszudehnen, dass er Granitsteine sprengte und Mauern nach aussen drückte. Lechartier nimmt den langsamen Uebergang der geglühten MgO in Mg(OH)<sub>2</sub> als Ursache an. Die Zerstörung ist eine um so grössere, je leichter das H<sub>2</sub>O auf die Masse wirkt. Dyckerhoff (W. J. 1890. 709) berichtet, dass die Cemente, welche die zerstörende Wirkung auf Bauwerke ausgeübt hatten, viel Mg enthielten, jedoch keine Portlandcemente waren. Die bis zur Sinterung gebrannten Cemente zeigen oft bei einem bestimmten Gehalte an MgO schädliche Wirkungen. Bei den nicht gesinterten Romancementen scheint selbst ein hoher Gehalt an MgO nicht schädlich zu wirken. Mg-haltige, gesinterte Cemente sind deshalb so gefährlich, weil die treibenden Eigenschaften durch die Prüfungsmethoden nicht erkannt werden. Ein Gehalt von 3% MgO im Portlandcement, ist unschädlich, bei 4% beginnen schon die schädlichen Eigenschaften. Der MgO-Gehalt der mit dolomitischem Kalk hergestellten Cemente liegt etwa zwischen 6,23 bis 21,24%. Dyckerhoff hält diese Cemente für gefährlich.

Das sogen. Lufttreiben der Cemente hat nach Tetmajer (W. J. 1887. 845) seinen Grund in der ungenügenden Mischung der Rohmaterialien und der damit verbundenen unvollständigen Aufschliessung des Silikats im Feuer. Mit H<sub>2</sub>O tritt dann eine Dissociation der im Feuer gebildeten Verbindungen ein, wobei wahrscheinlich labile Hydrosilikate und Kalkaluminat gebildet werden, die zwar unter H<sub>2</sub>O beständig sind, aber an der Luft schon bei niedriger T. einen Theil des H<sub>2</sub>O abgeben und zerfallen, wohl auch durch die CO<sub>2</sub> der Luft zersetzt werden. Ueberschüssiger, bei der Aufschliessung des Silikats nicht verbrauchter Aetzkalk wird in dem zerfallenden Cement blossgelegt und nimmt aus der Luft CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O auf.

Das Wassertreiben wird nach Tetmajer durch übermässigen Gehalt an Stoffen, die durch Oxydation und nachträgliche Aufnahme von H<sub>2</sub>O eine Volumvergrösserung erfahren, hervorgerufen. Hierzu zählt Tetmajer die Sulfide, besonders das des Kalkes, welches sich in basisches Kalksulfat Ca<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O verwandeln soll. Es kann in Portland- und Schlackencement vorkommen, bei hydraulischen Kalken und Romancement ist die Brandtemperatur zur Bildung von CaS nicht hoch genug.

2. Durch grobes Korn des Cementes, fehlerhaften Brand des Rohmaterials etc. Das Treiben bewirkt das freie Aetzkalkkorn, welches beim Löschen das Vol. vergrössert.

3. Durch einen überschüssigen Gehalt an quellungsfähigen Stoffen, wie CaO, MgO, CaSO<sub>4</sub> etc.

Clave und P. Debray (Journ. Frankl. Inst. 1889. 220) untersuchten die Durchlässigkeit von Cementmörteln und die Zersetzung derselben durch Seewasser. Lsgn. von  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{MgCl}_2$  von der annähernden Konz. des Seewassers filtrirten anfangs durch Betonmischungen sehr schnell, bis nach einigen Tagen die Filtration = 0 war. Der Mg-Gehalt des Mörtels hatte zugenommen, während der Gehalt an CaO abgenommen hatte. Gleichzeitig trat Volumvergrößerung ein. Heyde und Smith (Journ. Frankl. Inst. 1889. 199; W. J. 1889. 848), Candlot (Bl. soc. d'encourag. 1889), C. Heintzel (Thönind.-Ztg. 1889. 346, 373) stellten den Einfluss von  $\text{CaCl}_2$  auf Portlandcement fest.

Ein Cement, welcher mit  $\text{H}_2\text{O}$  in 25 Min. abband, zeigte mit  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. folgende Abbindezeiten:

Gehalt an $\text{CaCl}_2$ g im Liter	2	5	10	20	40	60	100	200	300
Abbindezeit	60	600	600	720	480	360	20	9	8

Die Festigkeit nahm bei geringen  $\text{CaCl}_2$ -Zusätzen zu, konz. Lsgn. bewirkten Treiben.

Tomeï (W. J. 1889. 840) untersuchte die Einwirkung der Luft und anderer Gase auf Cement. Er fand, dass die Feuchtigkeit einen nachtheiligen,  $\text{CO}_2$  einen günstigen Einfluss auf die Zug- und Druckfestigkeit des Cementes ausübt. Unter Einfluss schwefelhaltiger Verbindungen wird das Abbinden verlangsamt.

Hydraulische Zuschläge, welche dem Kalk die Eigenschaft verleihen, unter  $\text{H}_2\text{O}$  zu erhärten.

Puzzolane, ein vulkanisches Tuffgestein von körniger, etwas poröser Struktur, welches schon die Römer bei Wasserbauten benutzten, findet sich bei Puzzuoli (Puteoli) und auch sonst in der Nähe von Neapel, in den Albanerbergen, bei Viterbo, in der Auvergne, in den Departements Hérault und Ardèche. Sie verliert beim Erhitzen  $\text{H}_2\text{O}$  und ist in  $\text{HCl}$  zum grossen Theil lösl. Zusammensetzung:

		Italienische Puzzolane			Hérault	Auvergne
in $\text{HCl}$ lösl.	Kieselsäure	10,24	10,25	19,5	21,0	28,2
	Thonerde	9,00	2,56	9,7	10,7	2,0
	Eisenoxyd	4,76	4,56	6,3	6,8	21,8
	Kalk	1,90	1,58	8,0	1,5	9,0
	Magnesia	—	—	0,9	1,1	—
	Kali	} 1,50	1,50	} 2,6	3,0	1,2
	Natron		1,47		—	—
	Wasser	—	—	10,2	12,1	4,1
in $\text{HCl}$ unlösl.	Kieselsäure	48,89	49,56	32,7	33,5	25,0
	Thonerde	12,27	13,79	8,1	8,2	6,7
	Eisenoxyd	—	—	—	—	—
	Kalk	—	—	1,2	1,3	1,3
	Kali	2,87	} 12,65	—	—	—
	Natron	6,23		—	—	—

Bei Neapel benutzt man auch die vulkanischen Lapilli, die aus Bimsstein und dichter vulkanischer Schlacke bestehen. Man nimmt auf 1 Vol. Kalk 1 bis 2 Vol. Puzzolane oder man mischt 1 Kalkbrei mit

3 Puzzolane und 2 Sand und schüttet das Gemenge auf 1 im Lösche begriffenen Kalk.

Trass, ein der Puzzolane ähnlicher gemahlener Tuffstein (Duckstein) von Bonn wurde schon im 17. Jahrhundert benutzt. Man gewinnt ihn an den östlichen Abhängen der Eifel, besonders in der Gegend der Laacher Sees. Er besteht aus staubförmigen Auswurfsmassen früherer Vulkane, die unter Einwirkung von  $H_2O$  und Druck zu steinharter Masse verbunden sind. Auf dem ältesten Trass lagert jüngerer, weniger fester Tuffstein und auf diesem lose vulkanische Asche (wilder Trass). Man unterscheidet gelbe, graue und blaue Tuffsteine, die letzteren sind die besten. Trass verliert wie Puzzolane beim Erhitzen  $H_2O$  und löst sich auch grösstentheils in  $HCl$ . Er enthält

		1	2	3	4	5	6	7
in $HCl$ lös.	Kieselsäure . .	11,50	5,15	29,5	31,0	14,5	10,6	8,5
	Thonerde . .	17,70	16,02	5,1	10,5	8,3	6,1	5,5
	Eisenoxyd . .	11,77	3,33 ( $FeO$ )	3,9	6,1	4,8	3,6	4,5
	Kalk . .	3,15	1,25	6,5	3,0	3,5	3,6	2,5
	Magnesia . .	2,14	0,81	7,1	0,7	0,9	0,9	0,5
	Kali . .	0,29	3,52	6,4	10,0	1,8	1,2	1,5
	Natron . .	2,43	2,17			0,6	1,5	1,5
	Wasser . .	7,65	12,65	12,6	7,7	2,8	5,5	6,1
in $HCl$ unlös.	Kieselsäure . .	37,43	47,93	28,0	23,0	42,3	48,7	44,0
	Thonerde . .	1,25	2,26	5,0	6,0	8,3	6,1	10,0
	Eisenoxyd . .	0,57	0,48	—	—	4,6	4,9	7,1
	Kalk . .	0,25	—	1,2	1,0	4,8	2,6	4,5
	Magnesia . .	0,27	0,50	—	—	1,3	1,0	1,6
	Kali . .	0,07	0,65	—	—	0,3	2,3	2,5
	Natron . .	1,11	1,27	—	—	0,5	1,8	1,1

2 und 7 blauer aus dem Brohlthal, 1 geringe, gelbgraue Sorte, 5 gelbe 6 grauer, 3, 4 holländischer Trass.

Vohl (D. 173. 201) fand im Trass 0,62% durch  $H_2O$  auszieh bare Chloride von Na, K, Mg.

Zur Mörtelbereitung benutzt man 1 Thl. Kalkbrei, 2 Thl. Trass ohne  $H_2O$  oder 1 Thl. gelöschten Kalk, 2 Thle. an der Luft zerfallene Kalk und 1 Thl. Trass mit möglichst wenig  $H_2O$ . Ferner auch 1 Vol. Trass, 2 Vol. Kalk und 1 Vol. Ziegelmehl (rother Cement).

Santorinerde von den griechischen Inseln Santorin, Therasia Aspronisi ist ein vulkanischer Tuffstein, zerreiblicher als Trass und Puzzolanerde, wird von Säuren weniger leicht zersetzt und enthält viel freie amorphe  $SiO_2$ . Santorinerde enthält nach Feichtinger:

in $H_2O$ lös.	Gips . . . . .	0,05
	Chlornatrium . . . . .	Spur
in $HCl$ lös.	Thonerde . . . . .	1,36
	Eisenoxyd . . . . .	1,41
	Kalk . . . . .	0,40
	Magnesia . . . . .	0,23
	Kieselsäure . . . . .	Spur

in HCl unlösl.	Kieselsäure . . . . .	66,37
	Thonerde . . . . .	12,36
	Eisenoxyd . . . . .	2,90
	Kalk . . . . .	2,58
	Magnesia . . . . .	1,06
	Kali . . . . .	2,83
	Natron . . . . .	4,22
	Wasser . . . . .	4,06

Nach Heider und Feichtinger (D. 197. 146) lässt sich Santorinerde durch Schlämmen zerlegen in 0,2 Bimsstein, 0,6 feines, lichtgraues Pulver und 0,2 scharfkantigen, meist schwarzen Obsidiansand. Von diesen Bestandtheilen wirken Bimsstein und Obsidian als Sand, der Cement ist lediglich der abschlämmbare feinere Theil. Dieser enthält 28,4% in verd. Kalilauge lösl.  $\text{SiO}_2$ , der er seine Wirksamkeit verdankt. Man verarbeitet die Santorinerde mit Kalk, sie gibt einen vorzüglichen hydraulischen Mörtel, der aber beständig unter  $\text{H}_2\text{O}$  bleiben muss.

Puzzolane, Trass und Santorinerde verlieren ihre Fähigkeit, mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  unter  $\text{H}_2\text{O}$  zu erhärten, wenn man sie vorher zur Austreibung des  $\text{H}_2\text{O}$  erhitzt hatte.

Auch Lava, Basaltuff und andere vulkanische Gesteine. Feuerstein etc. wirken wegen ihres Gehaltes an lösl.  $\text{SiO}_2$  wie Cement. Heintzel (D.R.P. 4416) stellte „Neutrass“ aus Infusorienmehl und zu Pulver zerfallenem gebranntem Kalk dar. Auch gebrannter Thon, Ziegelmehl, gebrannter Alaunschiefer, Asche von Braun- und Steinkohle etc. geben vermöge ihres Gehalts an lösl.  $\text{SiO}_2$  oder sauren Silikaten mit Kalk mehr oder weniger gutem Cement. Sie eignen sich aber wegen ihrer schwankenden Beschaffenheit wenig zu praktischer Verwendung. Hohofenschlacken mit 50 bis 60%  $\text{SiO}_2$  und 15 bis 20% Thonerde stehen den besten Puzzolanen nicht nach. Nach Feichtinger geben Hohofenschlacken von folgender Zusammensetzung, die sämmtlich mit HCl gelatinirten, guten Cement.

	1	2	3	4	5	6
Kieselsäure . . . . .	40,12	40,44	50,00	55,20	59,42	49,00
Thonerde . . . . .	15,37	15,38	18,60	19,20	14,94	21,80
Kalk . . . . .	36,02	33,10	26,40	19,20	19,79	24,00
Magnesia . . . . .	—	—	2,00	1,40	0,11	Spur
Manganoxyd . . . . .	5,80	4,40	—	1,40	Spur	0,60
Eisenoxydul . . . . .	1,25	1,63	2,40	3,40	6,03	2,10
Kali . . . . .	2,25	2,07	—	—	—	—
Schwefel . . . . .	0,70	0,76	—	—	—	—
	101,51	97,78	99,40	99,80	100,29	97,50

Mit Schlacken erzeugter Wassermörtel bindet langsam ab, erhärtet aber unter  $\text{H}_2\text{O}$  sehr stark.



## Thonwaaren.

Der Thon, im Wesentlichen wasserhaltiges Thonerdesilikat, ist durch Verwitterung aus Mineralien entstanden, welche Thonerdesilikat enthalten, wobei durch  $H_2O$  und  $CO_2$  Alkali- und Kalksilikat entfernt wurden. Er findet sich theils auf primärer Lagerstätte, oft mit Quarz und Glimmer (den Resten von Porphyr, Pegmatit, Granit) durchsetzt und stellenweise Uebergänge aus dem harten Mineral (Feldspath) in die erdige Thonmasse zeigend. Wurde der Thon an der primären Lagerstätte durch Wasserfluthen aufgeschwemmt und fortgeführt, so lagerte er sich oft in Thalmulden (an sekundärer Lagerstätte) ab, wobei er einerseits von noch unzersetzten Mineraltrümmern befreit, andererseits mit verschiedenen fremdartigen Körpern, die gleichfalls von  $H_2O$  aufgeschwemmt worden waren, gemischt wurde. So entstand eine grosse Mannigfaltigkeit der Thonarten.

**Kaolin.** Thon von primärer Lagerstätte. Nach der Abscheidung grösserer Mineraltrümmer durch Schlämmen mit  $H_2O$  bleibt eine Mischung von Thon mit feinem Mineraltrümmern zurück, welche nach Brongniart und Malaguti (J. pr. 31. 129) auch freie  $SiO_2$  enthält und von dieser durch kurzes Kochen mit Kalilauge (1,075) getrennt werden kann. Nach Rammelsberg und Stephan löst sich freilich auch Kaolin in Kalilauge. Forchhammer kocht den geschlammten Kaolin mit konz.  $H_2SO_4$ , wobei  $Al_2O_3$  in Lsg. geht (neben  $CaO$ ,  $MgO$   $Fe_2O_3$ ) und  $SiO_2$  neben den freien Mineraltrümmern ungelöst bleibt. Kaolin enthält nach Forchhammer:

	1	2	3	4	5
Kieselsäure . . . . .	46,5	46,5	46,8	45,1	48,7
Thonerde . . . . .	39,5	36,4	36,8	35,0	36,9
Wasser . . . . .	13,7	13,6	12,4	17,1	13,1
Kali . . . . .	—	—	0,3	—	0,3 Na <sub>2</sub> O
Calciumcarbonat . . . .	0,3	1,5	0,5	} 2,7	—
Eisenoxyd . . . . .	—	1,2	} 3,1		—
Magnesia . . . . .	—	—		—	0,5

1. Aue bei Schneeberg. Material des alten Meissener Porzellans. 2. Sedlitz bei Meissen, Material des jetzigen Meissener Porzellans. 3. Morl bei Halle, aus Porphyr (Feldspath und Quarz) entstanden. Material des Berliner Porzellans. 4. Passau, aus Porzellanspath entstanden. 5. St. Yrieux bei Limoges, aus glimmerfreiem, granitischem Gestein entstanden, Material des Sèvres-Porzellans.

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$$

Aus den Analysen ergibt sich die Formel  $Al_2Si_2O_7 + 2H_2O$  oder, da ein Theil des  $H_2O$  fester gebunden ist als der andere,  $2H_2Al_2Si_2O_8 + H_2O$ . Für Kaolin von Passau gibt Forchhammer die Formel  $Al_8Si_5O_{30} + 12H_2O$ . Brongniart und Malaguti erhielten für gewisse Kaoline die Formel  $Al_4Si_3O_{12} + 4H_2O$ . Reiner Kaolin sintert kaum im Ofenfeuer, ist unschmelzbar. Feldspath,  $CaCO_3$ ,  $Fe_2O_3$  wirken als Flussmittel.

Der Thon auf sekundärer Lagerstätte enthält, abgesehen von gröberen Beimengungen, Geröllen etc., besonders mehr oder weniger Sand beigemengt, welcher den fetten Thon mager macht, ausserdem  $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$ , Eisenoxyde,  $CaSO_4$ , auch bituminöse Substanzen, Schwefelkies etc. Eisenhydroxyd färbt den Thon gelb bis braun, Eisenhydroxydul bläulich. Die Thone, welche nur wenig Flussmittel ( $Fe_2O_3$ ,  $CaCO_3$ , Alkali [unzersetzter Feldspath], Sand) enthalten, heissen Pfeifenthon, Fayencekapselthon, Feuersteinthon, die unreineren Töpfer-, Ziegelthon, sandreiche Lehme, kalkreiche Mergel.

Bei der Analyse des Thones wird 1. der abschlämbbare Sand (gröberer und feinerer), 2. der Rückstand nach Zersetzung des Thones durch Kochen mit konz.  $H_2SO_4$  und Kochen des ungelöst Gebliebenen mit  $Na_2CO_3$  (zur Lösung der  $SiO_2$ ), 3. die an Basen gebundene  $SiO_2$ , welche durch  $H_2SO_4$  frei gemacht wird, und 4. die lösl.  $SiO_2$ , die aus dem Thon durch  $Na_2CO_3$  ausgezogen wird, unterschieden. Nassauischer Pfeifenthon bei  $100^\circ$  getrocknet enthält nach Fresenius (J. pr. 57. 65):

	1	2	3	4	5
Kieselsäure . . . . .	77,03	75,44	62,78	68,28	64,80
Thonerde . . . . .	14,06	17,09	25,48	20,00	24,47
Eisenoxyd . . . . .	1,35	1,13	1,25	1,78	1,72
Kalk . . . . .	0,35	0,48	0,36	0,61	1,08
Magnesia . . . . .	0,47	0,31	0,47	0,52	0,87
Kali . . . . .	1,16	0,52	2,51	2,35	0,29
Wasser . . . . .	5,17	4,71	6,65	6,39	6,72
	99,59	99,68	99,50	99,93	99,95

Die  $SiO_2$  bestand aus:

Streusand . . . . .	24,91	11,39	9,13	7,91	6,81
Staubsand . . . . .	11,40	12,64	7,07	12,45	9,89
nicht abschlämbbarem Sand . . . . .	20,64	23,37	0,00	9,27	1,59
Summa des Sandes . . . . .	56,95	47,40	16,20	29,63	18,29
Löslicher Kieselsäure . . . . .	1,39	1,06	1,05	0,91	0,98
an Basen gebundener Kieselsäure . . . . .	18,69	26,98	45,53	37,74	45,53
Gesamtsumme . . . . .	77,03	75,44	62,78	68,28	64,80

Thonsubstanz ohne Sand und lösl.  $SiO_2$ :

Kieselsäure . . . . .	45,30	52,74	55,40	54,43	56,48
Thonerde . . . . .	34,08	33,41	31,04	28,85	30,36
Eisenoxyd . . . . .	3,27	2,20	1,51	2,57	2,14
Kalk . . . . .	0,87	0,94	0,43	0,87	1,34
Magnesia . . . . .	1,14	0,62	0,57	0,75	1,08
Kali . . . . .	3,05	1,01	3,05	3,39	0,36
Wasser . . . . .	12,29	9,08	8,00	9,14	8,24

Die Thonsubstanz der drei letzten Thone entspricht der Formel  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ .

Bischoff (J. pr. 84. 354; 91. 19; D. 159. 54; 161. 208, 291; 167. 29; Knaffl, D. 174. 294) fand im feuerfesten Thon von Garnkirk, dem feuerbeständigsten (1), und in drei belgischen feuerfesten Thonen (2. 3. 4):

	1	2	3	4
Gebundene Kieselsäure . . . . .	39,63	32,80	36,40	33,70
Sand . . . . .	4,63	25,40	21,40	26,40
Thonerde . . . . .	36,00	29,06	30,04	27,46
Eisenoxyde . . . . .	1,00	0,45	0,67	0,93
Kalk . . . . .	0,40	0,04	0,56	0,10
Alkalien . . . . .	1,60	1,14	2,10	2,40
Magnesia . . . . .	0,85	0,70	0,18	0,34
Wasser . . . . .	15,00	9,03	8,45	8,00

Bei diesen Thonen führt die Analyse auf die Formel des Kaolins  $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$ . Einige Thone enthalten auch Mn, Co, Ba, Ti, V, Mo, Au, die meisten geringe Mengen von Cl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  etc.

Je reicher der Thon an Aluminiumsilikat ist, um so zäher, plastischer wird er beim Anmachen mit  $\text{H}_2\text{O}$ . Sand, unzersetzter Feldspath,  $\text{CaCO}_3$  machen ihn mager. Fetter Thon trocknet sehr langsam, verzieht sich dabei, reißt und schwindet sehr stark. Sehr fetter Thon wird deshalb für die Verarbeitung in der Regel magerer gemacht. Der lufttrockene Thon ist leicht zerreibbar und leistet dem  $\text{H}_2\text{O}$  keinen Widerstand. Beim Erhitzen verliert er sein Hydratwasser und die Plastizität und bildet nun eine steinartige, sehr poröse und leicht zerreibliche Masse. Bei noch höherer T. wird er härter, dichter, klingend, wenn auch der Bruch erdig bleibt. Die  $\text{SiO}_2$  treibt dann  $\text{CO}_2$ , Cl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus und bildet mit den vorhandenen Basen Silikate, welche mit dem Thonerdesilikat leichter schmelzbare Doppelsilikate bilden. Hierbei sintert die Masse zusammen und der gebrannte Thon erhält die ihm eigenthümliche Festigkeit. Dies geschieht bei um so niedriger T., je mehr und kräftigere Flussmittel vorhanden sind. Bei noch höherer T. tritt Verglasung ein und zuletzt schmilzt der Thon zu einer glasigen Masse. Beim Brennen schwindet der Thon noch viel stärker als beim Trocknen. Obgleich SG. der Thonsubstanz nach Laurent beim Erhitzen von  $100^\circ$  bis Dunkelrothglut von 2,47 bis 2,70 steigt, bei Weissglut wieder auf 2,48 fällt, nimmt doch die Dichte der Ziegelsteine mit steigender T. zu. Nach Karmasch schwanden frisch geformte Steine von 262 mm Länge, 130 mm Breite und 61 mm Dicke:

	Länge	Breite	Dicke
Durch Trocknen . . . . .	7,25 %	10,75 %	9,75 %
Durch Trocknen und schwaches Brennen . . . . .	8,50 „	13,00 „	14,75 „
Durch starkes Brennen zu Klinker . . . . .	11,75 „	23,00 „	19,75 „

Nach Le Chatelier (C. r. 104. 1443, 1517) tritt bei schnellem Erhitzen des Thones während der Wasserabgabe eine Verlangsamung in der Temperaturzunahme ein. Die thermoelektrische Messung ergab: Halloysite, feuerfester und plastischer Thon, weisser Bauxit, Lenzinit, Severit und Savon blanc (Vogesen) zeigen bei 150 bis 200° eine geringe Verlangsamung, hierauf eine bedeutende, welche bei 700° endet, schliesslich steigt die T. sehr schnell auf 1000° an; verschiedene Allophane und Collyrit zeigen nur zwischen 150 bis 220° deutliche Verlangsamung, bei 1000° plötzliche Beschleunigung; verschiedene Kaoline deutliche Verlangsamung, gegen 700° endend, bei einzelnen Sorten Beschleunigung gegen 1000°; Pyrophyllit und Pagodit deutliche Verlangsamung, welche gegen 700° endet und eine undeutliche bei 850°; bei Montmorillonit, Confolensit, Steargilit, Cymolit endet die erste beträchtliche Verlangsamung bei 200°, die zweite geringe bei 770, die dritte undeutliche bei 950°. Hydratische  $\text{SiO}_2$  zeigt eine Verlangsamung bei 100 bis 200°, hydratische Thonerde je nach der Bereitung eine bei 200° und eine gegen 360° endigende Verlangsamung, zuweilen auch eine bei 850° liegende Beschleunigung. Le Chatelier stellt hiernach die Konstitution dieser Thone durch folgende Formeln (in obiger Reihenfolge) fest:

- |  |   |
|--|---|
| 1. $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{aq}$ ; | 4. $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;                 |
| 2. $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ ;                            | 5. $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{aq}$ . |
| 3. $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;                   |   |

Feuerfestigkeit. Wird durch Abwesenheit von Kalk-, Magnesia-, Kali-, Natronsilikaten bedingt. Reines Thonerdesilikat ist in gewöhnlichen Feuerungen unschmelzbar. Am stärksten wirken als Flussmittel: Alkalien, dann folgen  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ , am wenigsten  $\text{MgO}$ . Ein Gehalt von feinem Sande erhöht die Feuerbeständigkeit bei Rothglut, wirkt aber bei Weissglut als Flussmittel. Der feuerbeständigste Thon ist derjenige, welcher die grösste Menge  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf die gebundene und freie  $\text{SiO}_2$  enthält. Nach H. Seger (Thonind.-Ztg. 1883. 243) wirkt  $\text{TiO}_2$  auf die Feuerfestigkeit bedeutend vermindernd. Ein Kegel aus 100 Zettlitzer Thon und 6  $\text{TiO}_2$  legte sich beim Brennen auf Schmiedeeisenschmelzhitze etwas zur Seite, während er bei einem Gehalte von 13,3  $\text{TiO}_2$  völlig zu einem dunkel blaugrauen Emailtropfen zusammenhing. Ein ähnlicher Kegel aus 100 Zettlitzer Kaolin und 5 bis 10  $\text{SiO}_2$  war fast völlig verdichtet, an den Kanten durchscheinend und von porzellanartigem Bruche.

Wird aus der Gesamtanalyse eines Thones berechnet, wie viel  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf 1 Aeq. Flussmittel (Flussmittelverhältniss) und wie viel  $\text{SiO}_2$  auf 1 Aeq.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kommt (Kieselsäureverhältniss), so ist der durch Division des meist kleineren Kieselsäurewerthes in den Flussmittelwerth erhaltene Quotient der Feuerfestigkeit proportional.

Zur Vergleichung der Feuerfestigkeit von Thonen, sowie der T. im Ofen bedient man sich bestimmter Thongemische, aus denen man kleine Kegel formt, welche während des Brennens in den Ofen gebracht werden. Bischof (J. pr. 84. 354; 91. 19; D. 159. 54; 161. 208, 291; 167. 29; 195. 211; Sprechsaal 1888. 106 und 315; Seger, D. 288. 70; Knaffl, D. 174. 294; Richter's Untersuchungen über die Ursachen d. Schmelzb. d. Th., Breslau 1863; D. 191. 56; Polytechn. Centralbl.

**1869.** 177, 391) erhält solche Normalkegel aus reiner  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und setzt die Strengflüssigkeit eines Gemisches von 1 Garnkikthon und 1 Normalmenge bei Schmiedeeisenschmelzhitze = 100. Er beurtheilt die Feuerbeständigkeit nach den 7 Normalthonen:

I. Garnkikthon oder Normalthon von Saarau in Niederschlesien, bester feuerfester Thon, Grad der Feuerfestigkeit = 100, Bindevermögen = 2.

II. Geschlammter Kaolin von Zettlitz in Böhmen, Grad der Feuerfestigkeit = 70 bis 60, Bindevermögen = 3.

III. Weisser, ungeschlammter Thon, sehr kieselsäurereich, von Saarau, Grad der Feuerfestigkeit = 50, Bindevermögen = 2 bis 2,5.

IV. Thon von Mühlheim bei Koblenz (Ersatz für den belgischen Thon), Grad der Feuerfestigkeit = 45, Bindevermögen = 9 bis 10.

V. Grünstädter Thon, Grad der Feuerfestigkeit ca. 30, Bindevermögen = 8.

VI. Thon von Oberkaufungen, Grad der Feuerfestigkeit = 20 %, Bindevermögen = 9.

VII. Thon von Niederpleis a. d. Sieg, Grad der Feuerfestigkeit = 10, Bindevermögen = 8 bis 9.

Segger (W. J. 1886. 540; Thonind.-Ztg. 1886. 135 u. 140) stellt Normalkegel aus Feldspath, Kaolin, Quarz und Marmor zur Bestimmung der T. in den Oefen her. Er schätzt die Schmelz-T. nach 20 Kegeln, welche zwischen den T. 1150 bis 1700° liegen. Für leichtschmelzende, kalk- und eisenhaltige Ziegelsteine, Klinker, Fussbodenplatten etc. gebraucht Segger die Kegel Nr. 1 bis 10 (1150 bis 1410°), für Steinzeugwaaren mit Salzglasuren oder Lehmglasuren die Kegel Nr. 5 bis 10 (bis 1410°), für weisses Steingut, Rohbrand, Nr. 3 bis 10 (1208 bis 1410°), für den Glattbrand Nr. 1 bis 5, für Chamottewaaren und Porzellan Nr. 10 bis 20. Später erweiterte er die Reihe bis auf 36 (W. J. 1888. 792).

Kramer (Thonind.-Ztg. 1887. 197) stellte ähnliche Kegel aus denselben Materialien dar.

Otto (Z. f. ang. Chem. 1888. 446) zieht die Segger'schen Kegel denen von Bischof vor. Nach Versuchen von Jochum (Sprechsaal 1888. 19 u. 105) sind die Segger'schen Kegel nicht ganz zuverlässig.

Olschewsky (Centralanz. f. Ziegel. 1886. 135) empfiehlt Gemenge von Veltener Schlammthon mit 0 bis 60 % Bleiglätte, welche etwa zwischen 920 bis 1040° schmelzen.

Hecht (Thonind.-Ztg. 1888. 405; Z. f. ang. Chem. 1888. 522) mischte Grünstädter Kaolin mit Sand und Feldspath.

Eisenfreier Thon bleibt beim Brennen weiss. Je reicher der Thon an Eisenverbindungen ist, um so ausgesprochener roth färbt er sich beim Brennen in oxydirenden Ofengasen, indem zugleich mit der Steigerung der T. die Intensität der Farbe zunimmt, die bei weiterer Steigerung der T. grünlich, schliesslich beim Schmelzen schwarz wird (Remele, W. J. 1868. 431). Ist neben  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  auch  $\text{CaCO}_3$  vorhanden, so färbt sich der Thon anfangs ebenfalls roth, dann aber bei beginnender Sinterung fleischroth, weisslich bis dunkelgelb (unter Bildung eines basischen Kalkeisensilikats), bei der Verglasung grün bis

schwarz. Nach Seger genügen zum Auftreten der gelben Farbe 3 bis 3,5 %  $\text{CaCO}_3$  auf 1 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , geringerer Kalkgehalt ändert das Roth nur in unbestimmte Zwischenfarben, während höherer Kalkgehalt das Gelb um so heller und bei um so niedriger Temperatur eintreten lässt. Sehr grossen Einfluss auf die Färbung des Thones beim Brennen hat nach Seger (W. J. 1873. 497) der Gehalt der Kohlen an Schwefelkies, welcher unter Bildung von  $\text{SO}_2$  zersetzt wird. Bei kalkreichen Thonen bildet sich in oxydirender Atmosphäre an der Oberfläche des Thons Calciumsulfat, der Kalk nimmt dann nicht an der Silikatbildung Theil und somit kommt die Farbenwirkung des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  allein, besonders an der dem Feuer zugekehrten Seite zur Geltung. Bei höherer T. und in reducirenden Ofengasen wird  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wieder zersetzt und die normale Färbung hergestellt (W. J. 1878. 688). Reducirende Gase bewirken Schwärzung des kalk- und eisenhaltigen Thons. Bei Luftzutritt verschwindet diese Färbung wieder, aber die dann auftretende gelbe Farbe ist heller (ins Gelbgrüne übergehend) als sonst. Bei Abwesenheit von Kalk wird rothgebrannter Thon durch reducirende Gase schwarz und das bei darauf folgender Oxydation auftretende Roth ist minder schön als das ursprüngliche. Sehr eisenarme, kalkfreie Thone färben sich durch reducirende Gase grau. Der Thon von Greppin färbte sich bei Einwirkung von reinem H bei Dunkelrothglut hellaschgrau und enthielt dann 1,69 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und 1,01 %  $\text{FeO}$ , nach längerem Erhitzen bei heller Rothglut wurde er dunkelaschgrau und enthielt 1,81 %  $\text{FeO}$  und 0,34 % Fe. Auch diese Farbe verschwindet bei Oxydation, aber statt Fleischroth tritt ein weissliches und bei höherer T. reines Gelb auf. Weissbrennende eisenarme Thone werden durch reducirende Gase hellgrau, durch Glühen bei Luftzutritt wieder weiss. Schieferblaue Färbung entsteht, wenn man nach dem Garbrennen sämtliche Oeffnungen des Ofens verschliesst und durch Hineinwerfen von feuchtem Erlenholz oder durch Hineingiesen von kohlenstoffreichen Flüssigkeiten unter gleichzeitiger Erzeugung von Wasserdampf eine bis ins Innere dringende Ablagerung von Kohlenstoff und eine Reduktion des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zu  $\text{FeO}$  bewirkt. Ein bestimmter Farbenton lässt sich auch durch Mischen verschiedener Thone erzeugen.

Die Thonwaaren sind auf dem Bruch entweder dicht, geschlossen, nicht saugend, sehr hart, oft am Stahl Funken gebend, oder porös, nicht geschlossen, saugend, wenig hart. Die ersteren (hartes oder echtes Porzellan, weiches Porzellan, Steinzeug) sind so stark erhitzt, dass die Masse halb verglast erscheint und undurchdringlich für  $\text{H}_2\text{O}$  ist, die letzteren (Steingut, Fayence [Majolika], Töpferwaare) sind nicht verglast, auf dem Bruch erdig und  $\text{H}_2\text{O}$  durchlassend.

Hartes Porzellan. Chinesen und Japanern seit lange bekannt, wurde in Europa 1703 von Böttger erfunden. Wird dargestellt aus eisenfreiem Kaolin, den man schlämmt und mit Flussmitteln (Feldspath. Kreide, kalkhaltiger Sand, Gips, Knochenasche, Glasfritte), auch, um zu starkes Schwinden und Verziehen zu verhindern, mit Quarz, Sand, Feuerstein versetzt. Zusammensetzung verschiedener Porzellanmassen:

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alkali	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
Masse der Berliner Fabrik (Laurent) . .	66,6	28,0	3,4	0,3	0,7	0,6
Meissener Fabrik . . . . .	59,4	32,6	5,5	—	0,4	—
Fabrik zu Sèvres (Laurent) . . . . .	58,0	34,0	3,0	4,5	—	—
„ „ Schlaggenwald (Böhmen) . . . . .	71,5	23,4	3,0	0,14	1,0	—
„ „ Elgersburg (Müller) . . . . .	72,7	24,5	2,5	—	—	—
Chinesische Masse (Ebelmen und Salvétat)	69,6	23,6	6,2	0,3	1,1	—

Seger untersuchte die Masse von vier Fabriken, die sehr gute Waare liefern, und zwar von zwei französischen Fabriken 1, 2, zwei belgischen Fabriken 3, 4 (3 für feine, 4 für gewöhnliche Waare) und einer deutschen Fabrik 5. Er bestimmte den Gesamtgehalt (a) und den durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht zersetzbaren Theil (b) der Massen, welcher aus Quarz und Feldspath entsteht. Es enthielt:

	1		2		3		4		5	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
Kieselsäure . . . . .	61,71	29,87	67,45	43,24	65,92	37,87	61,70	29,97	64,25	40,79
Thonerde . . . . .	26,69	1,39	21,59	1,89	23,32	2,14	27,01	0,74	21,46	1,78
Eisenoxyd . . . . .	1,14	0	0,59	0	0,59	0	0,61	0	0,54	0
Kalk . . . . .	Spur	0	0	0	Spur	0	0,65	0	2,38	(2,38)
Magnesia . . . . .	0,06	0	0,51	0	0,22	0	0,25	0	Spur	0
Kali . . . . .	1,30	1,01	1,92	1,26	1,48	1,43	1,32	0,50	1,97	1,09
Natron . . . . .	—	—	0,24	—	0,60	—	0,67	—	1,03	0
Kohlensäure . . . . .	0	0	0	0	0	0	0	0	1,99	(1,99)
Wasser, organ. Substanz	9,24	0	7,23	0	7,24	0	8,11	0	6,12	0
	100,14	32,27	99,53	46,39	99,37	41,44	100,32	31,21	99,74	43,66
Thonsubstanz . . . . .	—	67,73	—	53,61	—	58,56	—	68,79	—	51,97
Quarzpulver . . . . .	—	24,63	—	36,66	—	30,36	—	27,38	—	34,50
Feldspath . . . . .	—	7,64	—	9,73	—	11,08	—	3,83	—	9,16
Kohlensauren Kalk . . . . .	—	0	—	0	—	0	—	0	—	4,37

Die Zusammensetzung des Hartporzellans bewegt sich innerhalb folgender Grenzwerte: Thonsubstanz H<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> + H<sub>2</sub>O 40 bis 56%, Quarz 30 bis 20%, Feldspath 30 bis 20%. Die Fabriken benutzen für ihre verschiedenen Waaren auch verschiedene Massen, die mehr oder weniger leicht schmelzbar sind. Die getrockneten Gegenstände werden zunächst bei etwa Silberschmelzhitze (1000°) verglüht. Die Masse wird dabei blendend weiss, sehr porös, ziemlich fest, etwas klingend, sie haftet an der Zunge. Sie wird nun mit der Glasurmasse überzogen und dann bei stärkster Weissglut noch einmal gebrannt (Glatt-, Gar-, Gutbrennen), wobei sie sintert, das halbgeflossene Ansehen erhält und durchscheinend wird. Die Glasurmasse muss eben geschmolzen sein, wenn die Masse den gehörigen Grad anfangender Verglasung erreicht hat. Ihre Schmelzbarkeit muss sich deshalb nach derjenigen der Masse richten. Bei grossem Missverhältniss in dieser Beziehung bekommt die Glasur Haar-

risse. Sie besteht aus derselben Substanz wie die Scherbenmasse, nur enthält sie die Bestandtheile in solchem Verhältniss, dass sie zu einem durchsichtigen Glase schmilzt, während die Scherbenmasse nur sintert. Sie ist ein strengflüssiges Alkalithonerde- oder Alkalikalkthonerdeglass. Man benutzt zur Herstellung Kaolin, Quarz, Gips, Kalk, Porzellanscherben. In Sèvres verwendet man nur quarzigen Feldspath (Pegmatit), der 73 bis 74,6  $\text{SiO}_2$ , 16 bis 18,6  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 6,6 bis 8,4  $\text{K}_2\text{O}$ , 0,4 bis 1,9  $\text{CaO}$  und 0,3  $\text{MgO}$  enthält. Zusammensetzung:

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	Alkali
Glasur von Sèvres . . . .	76,1	15,3	0,1	0,17	7,5
„ „ Bayeux . . . .	75,0	14,3	1,4	1,20	7,0
„ „ chin. Tellern . .	68,0	12,0	—	14,00	6,0
„ „ „ „ . . . .	64,1	10,2	—	21,00	5,1

Um einen schwachen gelblichen Schein der Porzellanmasse zu verdecken, erhält die Glasur einen kleinen Zusatz von Smalte oder Kobaltoxyd.

Porzellan, welches unglasirt im Scharfffeuer gut gebrannt ist, heisst Bisquit. Es ist matt, mehr oder weniger rauh anzufühlen und dient zu Kunstgegenständen, die scharfe Formen besitzen müssen, und zu mancherlei technischen Gegenständen.

SG. des Porzellans von Sèvres roh gebrannt 2,62, gar gebrannt 2,24 (Brongniart), Berliner Porzellan roh gebrannt 2,61, gar gebrannt 2,45 (G. Rose, P. A. 66. 87; A. 66. 197). Diese Verminderung des SG. bewirkt der Feldspath, der geschmolzen geringeres SG. besitzt als krystallisirt. 1 Kaolin schmilzt mit 4 Feldspath zu klarem Glase, mit 2 Feldspath entsteht ein Email, welches unter dem Mikroskop in durchsichtigem Glas einzelne Gruppen spiessiger Krystalle zeigt. Meissener Porzellan ist ganz erfüllt mit diesen äusserst kleinen Krystallen, welche seine Undurchsichtigkeit bedingen (Oschatz und Wächter, D. 106. 322). Berliner Porzellan zeigt keine Ausscheidungen. Es besteht nach Wagner bis auf einen kleinen Ueberschuss an  $\text{SiO}_2$  aus an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  freiem Glase und dem Silikat  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Dies Silikat, welches nach Bischof bei Weissglut sich glasirt, ist mit dem Glase zu einer zähen, homogenen Masse zusammengeschmolzen und das Berliner Porzellan bildet daher ein viel innigeres Gemisch als das zweifache Silikat im Meissener Porzellan.

Französisches oder Frittenporzellan. 1695 von Morin in St. Cloud bei Paris erfunden. Glasähnliche Masse (unvollständig geschmolzenes Kaliumaluminiumsilikat) ohne Zusatz von Kaolin dargestellt: mit bleihaltiger Glasur. Zur Herstellung benutzt man 75 Fritte, ein an Kieselsäure reiches Glas, aus Sand, Kalk, Pottasche und Soda zusammengesetzt, 17 bis 8 Mergel und 8 bis 17 Kreide. Das Frittenporzellan ist so leicht schmelzbar, dass es schon im Vorglutfeuer des Porzellanofens gar gebrannt wird und dabei von Thonformen gestützt werden muss.



Englisches Porzellan wird aus plastischem Thon, aus Porzellanerde von Cornwall (China clay), Cornish stone (verwitterter Pagmatit), Feuerstein und Knochenasche (auch Apatit, Phosphorit, Staffelit, Navassit, Sombrierit) hergestellt. Die Glasur besteht aus Cornish stone, Kreide, Feuerstein, Borax, Borsäure und Bleioxyd. Die Glasur ist hier so viel leichter schmelzbar als die Masse, dass letztere zuerst stark gebrannt werden muss. Da die Masse aber reich ist an Flussmitteln, so bedarf es geringerer Hitze, sie verzieht sich in Folge dessen weniger leicht und kann im Scherben schwächer hergestellt werden. Andererseits ist die leicht schmelzbare Glasur weniger innig mit der Grundmasse verbunden und bekommt leicht Risse. Der amerikanische Iron stone steht zum Theil dem englischen Porzellan sehr nahe. Eine strengflüssigere, an  $\text{SiO}_2$  reichere Masse, die unglasirt zu Kunstgegenständen verarbeitet wird, ist das Parian (parisches Porzellan). Es ist gelblich, wachsartig glänzend, besteht nur aus Kaolin und Feldspath oder enthält auch Calciumphosphat oder Baryumsilikat. Carara, weisser, weniger durchscheinend als Parian, steht zwischen diesem und Steinzeug.

Nach Couper enthält englisches Porzellan:

Kieselsäure . . . . .	39,88	40,40	39,68
Thonerde . . . . .	21,48	24,15	24,65
Magnesia . . . . .	—	0,43	0,31
Kalk . . . . .	10,06	14,22	14,18
Calciumphosphat . . . .	26,44	15,32	15,39
Alkali . . . . .	2,14	5,28	5,79

Segerporzellan ist den japanischen Porzellanen ähnlich, wird schon bei etwa  $1450^\circ$  gar gebrannt und erhält deshalb als Glasur ein leichtflüssigeres, alkalireicheres Silikat als das echte Porzellan.

Steinzeug ist in der Masse dicht, nicht saugend, feinkörnig, gleichartig, weiss oder gefärbt, an den Kanten durchscheinend. Das feine weisse Steinzeug wird aus weniger feuerfestem Thon mit Zusatz von Kaolin oder Feldspath, Feuerstein und Cornish stone hergestellt. Die Flussmittel überwiegen in der Regel an Masse und das Steinzeug kann daher bei viel niedriger T. als Porzellan gebrannt werden. Die Glasur ist durchsichtig und enthält Borax und  $\text{PbO}$ .

Das weisse oder farbige, unglasirte Steinzeug (Wedgwood, auch Aegyptian, Bamboo, Basalt-, Biscuitgut, Jaspisgut etc.) ist dem vorigen durchaus ähnlich, wird aber in der Masse oder durch Angussfarben gefärbt, auch mit aufgelegten farbigen Reliefs verziert.

Gemeines Steinzeug wird aus plastischem Thon, zum Theil unter Zusatz von Sand oder gemahlenem Steinzeug hergestellt, ist grau, gelblich oder braun, nicht saugend. Es erhält meist Salzglasur oder eine borsäurehaltige, bleifreie oder bleihaltige Feldspathglasur, auch Lehmbegussglasur aus leichtflüssigem, eisenschüssigem Ziegelthon, welcher zu einem rothbraunen, wenig durchsichtigem Glase schmilzt. Diese Glasur ist sehr widerstandsfähig gegen Säuren und Alkalien (säurefest) und wird namentlich auf Geräthen für chemische Fabriken angewandt. Glasirtes Steinzeug wird zweimal gebrannt, zuerst schwächer bei Silber-

schmelzhitze, dann stärker bei etwa 1350°. Geschirre mit Salzglasur werden in einem Brande fertig gestellt.

Terralith, Siderolith steht zwischen Steingut und gewöhnlichem Töpfergeschirr und erhält keine Glasur, sondern einen starken Firnißüberzug.

Steingut mit saugendem weissem oder absichtlich durch Zusätze gefärbtem Scherben, welcher bei ziemlich hoher Gartemperatur nicht sintert. Das feine weisse Steingut ist porös entweder wegen seines hohen Thongehalts oder wegen starker Beimischung von Quarz oder Sand. Beide Massen sind arm an Feldspath, Kalk und Alkali und nicht durchscheinend. Die an Thonerde reichen Massen enthalten bis 75 % Thonsubstanzen, etwa 20 % Quarz und 5 % Feldspath oder Kreide, die an Thonerde ärmeren Massen enthalten 50 bis 80 % Quarz, 45 bis 15 % Thonerde und 5 % Feldspath oder Kreide. Zu den ersteren Massen benutzt man magere Kaoline, zu letzteren fette, plastische, weiss brennende Thone. Zum Färben dienen eisenhaltige Thone oder farbige Fritten. Das Steingut wird zuerst bei 1300 bis 1450° gebrannt, dann mit der Glasur bei etwa 1000°. Die Glasur ist ein bleihaltiges, alkalireiches Glas und wird wegen ihres Lichtbrechungsvermögens besonders für farbenprächtige Malereien unter der Glasur benutzt. Seger hat für Gebrauchsgegenstände sehr harte Glasuren, aus Alkalien,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{B}_2\text{O}_3$  bestehend, angegeben, die ebenfalls bei 1000° aufgebrannt werden.

Fayence (englisches Steingut) nach der Stadt Faenza in Mittelitalien benannt, wo derartige Gefässe vorzugsweise gefertigt wurden. Im 9. Jahrhundert fertigten die Araber in Spanien Fayence. Von dort kam sie nach der Insel Majorka (Majolika), im 13. Jahrhundert nach Italien und im 16. Jahrhundert wurde sie in Deutschland hergestellt. Man versteht unter Fayence poröse Thonwaren, welche auf erdigem, weichem Scherben vorzugsweise deckende Glasuren besitzen. Die Masse besteht aus kalkreichem Töpferthon und braust nach dem Brennen mit Säuren auf, die Brenntemperatur ist erheblich niedriger als die des weissen Steinguts, es genügt etwa 1000° für das Garbrennen und das Aufbrennen der Glasur. Letztere ist bleihaltig, durch Zinnoxid undurchsichtig und oft durch Metalloxyd gefärbt.

Töpfergeschirr wird aus gemeinem Töpferthon (Weisstöpferei) oder aus ziemlich feuerbeständigem Thon (Brauntöpferei: Bunzlauer, Waldenburger Geschirr) unter Zusatz von Sand, Feuerstein, Kreide, Chamotte, Steinkohlenasche hergestellt, bei schwachem Feuer gebrannt und gewöhnlich mit Bleiglasur (aus Bleiglanz und Lehm), seltener mit bleifreier Glasur unter Anwendung von Wasserglas und Calciumborat versehen. Das Töpfergeschirr wird nur einmal gebrannt.

Terrakotta, zu Ornamenten benutzte gebrannte Thongegenstände, die oft durch Zusätze gefärbt werden und deren Masse zur Vermeidung von Rissen und zu starkem Schwinden bisweilen bis zur Hälfte mit schon gebranntem und gepulvertem Thon (Chamotte) versetzt wird.

**Mauersteine** (Backsteine, Ziegel) werden aus sehr verschiedenem Thon dargestellt. Man verwendet Alluvialthone, die bis 25 %  $\text{CaCO}_3$  enthalten, und Braunkohlenthone mit nur 2 bis 3 % Ca und MgO (als Silikate). Ein wetterfester Ziegel soll nicht über 28 % Kalk (als  $\text{CaCO}_3$  berechnet) enthalten. Größere Kieselgerölle und grössere Stücke von Kalk und Gips wirken sehr nachträglich. Erstere vergrößern beim Brennen ihr Volumen und zersprengen den Stein, da der Thon sich im Gegentheil zusammenzieht. Kalk und Gips verlieren beim Brennen  $\text{CO}_2$  resp.  $\text{H}_2\text{O}$ , ziehen später  $\text{H}_2\text{O}$  an und sprengen in Folge dessen ebenfalls den Stein. Eisenkies hinterlässt Eisensulfuret, dieses bildet an der Luft  $\text{FeSO}_4$ , welches auswittert und den Stein mürbe macht. Zur Entfernung der schädlichen Beimischungen wird der Thon geschlämmt, durch ein Walzwerk getrieben etc. Zu fetter Thon erhält einen Zusatz von Sand, um ihn magerer zu machen. Die geformten Steine werden getrocknet und gebrannt. Je kalkärmer und thonreicher ein Thon ist, desto höheres Feuer verlangt er, bis er klingend wird. Bei Gegenwart von Flussmitteln können die Steine bei niedriger T. gebrannt werden. Besondere Aufmerksamkeit fordert der kalkreiche Thon, der bei beginnender Sinterung alsbald auch Schmelzungserscheinungen zeigt.

Klinker sind bis zur halben Verglasung gebrannt, sie saugen wenig  $\text{H}_2\text{O}$  auf und sind in der Regel grünlich oder dunkelbraun mit glasigem Bruch.

Die Frostbeständigkeit der Mauersteine beurtheilt Tetmajer (Mitth. d. Anstalt z. Prüfung von Baumaterialien in Zürich. 1884. 48) nach dem Verhältniss der Druckfestigkeiten, welche für den Stein im trocknen und mit  $\text{H}_2\text{O}$  gefüllten Zustand ermittelt wurden (Rühne, W. J. 1883. 624). Nach Braun frostbeständig, wenn seine Zugkraft grösser ist als die Expansionskraft des bei der Eisbildung in den Poren enthaltenen Wassers, und da diese für 1 kg  $\text{H}_2\text{O}$   $79,25 \times 425 = 33681$  Meterkilogramm beträgt, so ist der Stein nach Braun frostbeständig, wenn die in 1 cm desselben enthaltene Menge  $\text{H}_2\text{O}$  beim Gefrieren nicht eine Kraft hervorbringt, die grösser ist als die Zugfestigkeit für 1 qcm. Nach Olschewsky (Centralanz. f. Z. 1887. 95) ergab ein Thon bei

Brenn-T.	Porosität	Zerreissungs- festigkeit
ca. 700°	11,23 %	16.5 kg auf 1 qcm
„ 800°	10,56 „	22,4 „ „ 1 „
„ 850°	10,22 „	25,2 „ „ 1 „
„ 900°	9,53 „	30,5 „ „ 1 „
„ 960°	8,16 „	44,2 „ „ 1 „
„ 1050°	2,11 „	59,5 „ „ 1 „

Bei 800 bis 850° gebrannte Steine waren frostbeständig, nicht aber Verblender, die bei derselben T. gebrannt waren und gleiche Festigkeit und Porosität zeigten. Es kommt darauf an, dass auch die Ober-

fläche möglichst porös sei. Steine mit dichter bez. glasierter Oberfläche erliegen leichter dem Frost.

**Ausblühungen.** Die weissen Ausschläge der Ziegelsteine bestehen, bei schwachem Brande besonders aus Sulfaten von Mg, Ca, Na, aus NaCl oder Natriumbikarbonat, welche schon im Thon enthalten waren oder durch das  $H_2O$  zugeführt wurden. Grüne Ausschläge auf hellen Steinen an feuchten Orten rühren meist von Algen her, bisweilen auch von einem Gehalt des Thones an Cr. Nach Seger zeigten Steine aus Braunkohlenthon von Wittenberg sehr intensive goldgelbe, mikroskopisch kleine Salzanhäufungen, welche theilweise eine grüne Färbung annahmen. Diese Steine enthielten 0,16 % in  $H_2O$  lösl. Salze, welche neben Alkalien,  $Al_2O_3$ ,  $FeO_3$ ,  $MgO$ ,  $SiO_2$ ,  $H_2SO_4$ , Cl noch 29,43 % Vanadinsäure und 1,12 % Molybdänsäure enthielten. Die gelb gefärbten Ausschläge bestanden aus vanadinsaurem Kali und waren durch die Molybdänsäure grünlich beschlagen. Schwarze Flecken bestehen meist aus Pilzen, welche als Begleiter der Auswitterungen von Calciumkarbonat- und -Sulfat häufig auftreten. Eine Salzauswitterung an gelben Ziegelsteinen der königl. Glasmalerei in Charlottenburg bestand nach Aron (Thonind.-Ztg. 1887. 231) aus Gips 18,88 %, Bittersalz kryst. 70,56 %, Unlösl. 1,22 %.

Feuerfeste Steine werden zum Theil aus Material gefertigt, welches 98 bis 99 %  $SiO_2$  enthält (Dinasbricks). Zu basischen feuerfesten Steinen benutzt man Thon, der 85 bis 100 % Aluminiumsilikat und möglichst wenig  $CaO$ ,  $FeO$  und Alkalien enthält. Zur Steigerung der Strengflüssigkeit und zur Verringerung des Schwindens mischt man ihn mit gebranntem Thon (Chamotte), Kohle, Koaks etc. Die Korngrösse der Chamotte spielt bei der Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturwechsel eine bedeutende Rolle. Je kleiner das Korn, desto dichter, aber auch weniger widerstandsfähig sind die Steine. Man brennt die feuerfesten Steine bei etwa 1500 °. Je früher ein Thon dicht wird bei gleichzeitig hoher Feuerfestigkeit, um so weniger wird er von Flugasche etc. angegriffen. Sehr schädlich wirkt  $Fe_2O_3$  auf feuerfeste Steine, weniger schädlich sind  $SiO_2$ ,  $P_2O_5$  und die Oxyde des Mn.

Zusammensetzung feuerfester Steine.

	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$CaO$	$MgO$	$Fe_2O_3$	$K_2O$	$Na_2O$	$TiO_2$
Thon von Dowlais . . . . .	63,09	29,09	0,42	0,66	2,88	1,42	0,31	2,21
Steine aus den Kupferschmelz- öfen in Wales . . . . .	88,1	4,5	1,2	—	6,1	—	—	—
in Pembroke . . . . .	88,43	6,90	3,40	—	1,50	—	—	—
zu Hohöfen . . . . .	69,3	29,5	—	—	2,0	—	—	—
zu Flammenöfen . . . . .	77,6	19,0	—	2,8	0,3	—	—	—

Aus der Masse für feuerfeste Steine fertigt man auch Futter für Oefen in Kreissegmenten, Platten, Kapseln für das Brennen von Porzellan und Steingut, Muffeln für das Einbrennen von Porzellanfarben, Glasmalerei etc., mannigfache Gefässe und Apparate für chemische Fabriken, Gasretorten etc.

Feuerfeste Steine werden auch aus Dolomit, Kalkstein und bei Weissglut gebrannter  $MgO$  mit oder ohne Zusatz von (5 %) Thon als Bindemittel hergestellt. Dolomit-, Kalk- und Magnesitsteine schrumpfen bei höchster Weissglut um 24 %, Steine aus scharf gebrannter  $MgO$  um 4 %. Letztere sind auch gegen Schlacken der Eisenhüttenprozesse viel widerstandsfähiger als die anderen. Alle Stoffe, welche die Feuerbeständigkeit der basischen Steine mindern, vermehren auch das Schrumpfen derselben.

Schmelztiegel dürfen bei hoher T. weder schmelzen noch sintern, müssen schroffe Temperaturwechsel ertragen können und auch gegen Flussmittel etwas beständig sein. Sie bestehen meist aus Thon und Graphit, zuweilen aus Speckstein, Kohle, Thonerde u. s. w. Die hessischen Schmelztiegel (Grossalmeroder Tiegel) werden aus 1 Thl. Thon ( $71 SiO_2$ ,  $25 Al_2O_3$ ,  $4 Fe_2O_3$ ) und 0,33 bis 0,5 Quarzsand gefertigt. Sie sind porös, sehr grobkörnig und werden von Alkalien und  $PbO$  durchlöchert. Chamottetiegel bestehen aus Thon mit Quarzsand, Chamotte etc., Graphittiegel aus 1 Thl. feuerfestem Thon mit 3 bis 4 Thln. Graphit, sie ertragen den stärksten Temperaturwechsel und schwinden höchst selten. Englische Tiegel bestehen aus 2 Thln. Stourbridgethon und 1 Thl. Koaks. Auch aus  $CaO$ ,  $MgO$ , Bauxit und Gaize, einer sehr  $SiO_2$ -reichen Felsart, werden Schmelztiegel angefertigt.

**Glasuren.** Die zur Herstellung der Glasuren dienenden Materialien werden fein gemahlen, gemischt und dann im trockenen Zustande benutzt (Bestäuben) oder mit Wasser zu einer Milch angerührt, in die man die Gegenstände eintaucht oder mit der man sie begiesst. Manche Glasuren entstehen durch Einwirkung von Dämpfen auf den Thon zu Ende des Brandes. Die Substanz der Dämpfe wird ganz oder theilweise unter Silikatbildung auf dem Thon fixirt. Bringt man  $NaCl$  in den Ofen und wirft gleichzeitig auf die Feuerung grünes Holz, so dass sich Wasserdampf entwickelt, so wird der Dampf von  $NaCl$  in  $HCl$  und  $NaOH$  zersetzt, welches letztere sich auf den Thon niederschlägt und ein Silikat bildet. Kleidet man die innere Wandung der Kapseln mit Pottasche,  $PbO$  und  $NaCl$  aus, so erhält man Dämpfe von  $PbCl_2$  und  $NaCl$ , welche mit der  $SiO_2$  des Thons eine zarte Glasschicht bilden. Auch  $B_2O_3$  wird zu derartigen Glasuren benutzt.

Das Glasiren durch Eintauchen wird beim verglühnten Porzellan, bei der feinen Fayence und öfters auch bei Töpferzeug angewendet. Die so zu glasirenden Gegenstände müssen vorher einem gelinden Brande ausgesetzt werden, damit sie die Glasurbrühe rasch aufsaugen können. Das Glasiren mittelst Bestäuben findet nur bei größeren Waaren Anwendung und zwar wird auf die frisch geformten, noch feuchten Gegenstände Bleiglätte, Mennige oder Bleiglanzpulver (Glasurerz) gebeutelt. Auch ein Gemenge von Zinkblende und  $Na_2SO_4$  wurde zum Aufbeuteln empfohlen.

Das Glasiren durch Begiessen findet meist bei nicht porösen Geschirren Anwendung (Frittenporzellan und englisches Porzellan), auch bei Töpferzeug und Fayence.

Man unterscheidet Erdglasuren, bleihaltige Glasuren, Emailglasuren und Lüsterglasuren.

Erdglasuren sind durchsichtige Gläser aus  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Alkalien geschmolzen, und entsprechen meist der Formel:  $1\text{RO} \cdot 1$  bis  $1,25\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10$  bis  $12\text{SiO}_2$ . Höchst strengflüssig, schmelzen gewöhnlich bei denselben Tn., bei welchen die Masse ihre Gare erhält (Glasuren des harten Porzellans). Seger (W. J. 1882. 610) setzt als Grenzwerthe für die Glasuren für gewöhnliches Irdengeschirr und die feine Fayence die Formeln:  $1\text{RO} \cdot 1,5\text{SiO}_2 - 1\text{RO} \cdot 3\text{SiO}_2$  (leichtschmelzbarste Glasur); für deutsches und englisches Steingut:  $1\text{RO} \cdot 0,1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 - 1\text{RO} \cdot 0,4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,5\text{SiO}_2$ ; für Porzellan:  $1\text{RO} \cdot 0,8\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2 - 1\text{RO} \cdot 1,25\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{SiO}_2$ . Die Glasur für Segerporzellan entspricht der Formel:  $1\text{RO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5$  bis  $6\text{SiO}_2$ . Für Porzellane mit niederen Schmelzpunkten werden Zusätze von alkalischen Erden ( $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$ ) gemacht, so dass ein Alkalikalk- ( $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ )-Thonerde-Glas entsteht (Lauth und G. Dutailly, Bl. 49. 429, 584, 596; 52. 221; Monit. scient. 1888. 513, 1017; Zeitschr. f. ang. Chem. 1888, 572). Je nach dem Verhältniss der Silikate unter einander erhält man Glasuren von verschiedenem Schmelzpunkt und verschiedenem Ausdehnungsvermögen. In jeder Gruppe bringt die Base mit dem höchsten MG. die beste Schmelzbarkeit hervor.

Glasuren, welche nur Ca enthalten, sind weniger durchscheinend als die mit Alkali, sie sollen leicht Blasen geben. Ersetzt man Ca durch Ba, so wird die Glasur etwas leichter schmelzbar, theilweise glatt und durchscheinend, jedoch dem Spritzen unterworfen. Sr-Glasur zeigt dieselben Eigenschaften, ist schwerer schmelzbar, spritzt aber weniger (Zeitschr. f. angew. Chem. 1888. 572).

Erdglasuren von verschiedener Zusammensetzung, meist aus Thonerdesilikat (und Borat) mit mehr oder weniger Kalk oder Baryt und Alkali kommen auch in der Steinzeug- und Fayencefabrikation vor, namentlich barythaltige, doch überwiegen die bleihaltigen Glasuren. Für Steingut benutzt man auch Mergel, Eisenschlacken, Basalt, unter Zusatz von Pottasche, Salpeter und Borax (Holzschuher, Lab. des bayr. Gew.-Museums; W. J. 1876. 672), für Bunzlauer Geschirr leicht schmelzbaren Ziegellehm mit Pottasche, auch mit Soda und Borax. Gute Erdglasuren sind sehr dauerhaft, widerstandsfähig gegen Säuren und Salze. Gute Barytglasuren geben an saure Flüss. kein Ba ab.

Bleiglasuren bestehen aus leicht schmelzbarem Bleithonerdeglass und werden aus Mennige, Bleiglätte, Quarz und Thon, die geringeren aus Bleiglanz hergestellt, auch erhalten sie zur Färbung Zusätze von Fe, Cu, Mn. Je nach der Beschaffenheit der Thone muss auch die Zusammensetzung der Glasur sich ändern. Bei hinreichend hoher T. sättigt sich das  $\text{PbO}$  vollständig mit  $\text{SiO}_2$  und die Glasur gibt dann an Säuren kein Pb ab. Französisches Frittenporzellan schwärzt sich dagegen ohne Weiteres durch Schwefelleberlg. Häufig werden für ordinären Töpfergeschirr sehr bleireiche Glasuren angewandt, die leicht schmelzen und deshalb Ersparniss an Brennmaterial gestatten. Solche Glasuren geben sehr leicht Pb ab. Werden die Materialien zur Glasur gut gemischt, wird nicht zu viel  $\text{PbO}$  angewandt und wird die Glasur gut eingebrannt, so ist sie unschädlich. Eisen- und kalkreicher Thon ist aber so leicht schmelzbar, dass er die für Herstellung einer tadellosen Bleiglasur erforderliche T. gar nicht erträgt, er muss daher eine sehr leicht schmelzbare, bleireiche Glasur erhalten, die gefährlich ist. Der-

artiger Thon brennt sich mehr oder weniger roth. Auf reinerem, schwer schmelzbarem Thon, der sich hellgelb, fast weiss brennt, kann man aus 60 Bleiglätte, 10 weissbrennendem, quarzhaltigem Thon und 10 Quarzsand (auf der Glasurmühle nass vermahlen) eine gute Blei-glasur erzeugen, wenn man 4 bis 5 Stunden bei 1100 bis 1200° brennt.

Emailglasuren sind undurchsichtige, weisse oder gefärbte Blei-gläser, die Zinnoxid, nach Seger auch As, Sb, Calciumphosphat und Thonerde enthalten. Sie werden gewöhnlich aus Blei- und Zinnoxid, Sand, NaCl und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hergestellt. Sie sind meist leicht schmelzbar und sollen die Farbe des Scherbens verdecken. Die Mischung von Blei- und Zinnoxid (Aescher, Calcine) wird durch oxydirendes Schmelzen einer Bleizinnlegirung (100 Pb, 15 bis 40 Sn) gewonnen. Zur Verdeckung des gelben Tons, den ein geringer Gehalt an Fe erzeugt, setzt man wenig Braunstein zu. Diese Glasuren sind oft dem Scherben schlecht angepasst und zeigen dann viele Haarrisse, auch geben sie oft leicht Pb an saure Flüssigkeiten ab.

Lüster sind meist Erd- und Alkaliglasuren, sie sollen die Masse mit einer sehr dünnen Schicht überziehen, um sie undurchdringlich zu machen; auch werden sie oft zur Dekoration der Thonwaaren farbig hergestellt.

Goldlüster ist minder glänzend als Glanzgold und wird mit Schwefelgold oder mit Knallgold und Schwefelbalsam hergestellt. Burgoslüster ist sehr zarter Goldlüster auf Druck oder Malerei; er färbt die Glasur rosenroth. Platinlüster wird mit Platinchlorid und einem ätherischen Oel oder Schwefelbalsam hergestellt, gelber Lüster in derselben Weise mit AgCl in reduzierender Atmosphäre; auf blauem Grunde bildet er den grünen Kantharidenlüster. Kupferlüster gleicht dem Burgoslüster und ist wohl mit Kupferoxydulsilikat hergestellt. Blei-glasur gibt in reduzierender Atmosphäre Regenbogenfarben (Bleilüster), an deren Bildung wohl auch reduziertes Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sich theilnimmt. Sie können durch gleichzeitige Erzeugung von Silberlüster prachtvoll nuancirt werden.

Die Flowing colours, welche dem Geschirr den Schein einer gewissen Durchsichtigkeit verleihen, erzeugt man, indem man die Kapseln, in denen die Gegenstände gebrannt werden, innen mit einem Gemenge von CaCl<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub> und Thon ausstreicht und kleine Gefässe mit färbenden Metalloxyden in die Kapseln stellt. Es verflüchtigen sich Metallchloride, welche einen zarten farbigen Hauch auf dem Thon erzeugen. Diese Flowing colours werden besonders mit Kobaltoxyd auf mit letzterem bedrucktem Geschirr angewandt, sie geben dem aufgedruckten Muster ein verschleiertes, zerfliessendes Ansehen und färben auch den Grund schwach blau.

Lauth und Dutailly (l. c.) haben auch Zinkglasuren aus alkalischen Erdbasen und ZnO hergestellt. Ferner führten sie Borate, Fluoride und Phosphate in die Silikate ein. Mit borsauern Alkalien und borsauerm Kalk wurden gute Glasuren von leichter Schmelzbarkeit erhalten (Herstellung gefärbter Glasuren). Fluorcalcium erhöht die Schmelzbarkeit mehr als Kalk. gibt klare Glasuren, in denen sich

färbende Metalloxyde leicht auflösen. Die Phosphate lieferten keine brauchbaren Resultate.

Glasurefehler. Seger (W. J. 1880. 492; 1881. 508; 1882. 610; 1883. 609; 1884. 653) unterscheidet ausser den Fehlerh., welche bei der Bearbeitung vorkommen, drei Glasurefehler: das Abblättern, Haarrissigwerden und das gewaltsame Abspringen der Glasur.

Das Abblättern kann durch Thonstaub, Flugasche und dergl., welche zwischen Glasur und Scherben eingelagert sind, hervorgerufen werden. Dieser Fehler tritt dort hauptsächlich auf, wo die farbige Glasur (z. B. Zinnemail) auf den Scherben aufgetragen wird.

Das Haarrissigwerden und gewaltsame Abspringen der Glasur beruht auf einer ungleichen Ausdehnung des Scherbens und der Glasur. Zieht sich die Glasur stärker zusammen als der Scherben, so entstehen Haarrisse, im anderen Falle springt die Glasur ab. Gewöhnlich tritt das Haarrissigwerden bei schwachem Brande auf, und nimmt bei stärkerem allmählich ab. Zur Beseitigung dieses Fehlers macht man die Glasur schwerflüssig, brennt den Scherben stärker oder macht ihn reicher an Quarz. Das Abreißen kann man durch Anwendung von leichter schmelzbaren Glasuren verhindern.

Farbige Glasuren für hartes Porzellan sind wegen der hohen T. beim Brennen und der reduzierenden Beschaffenheit der Ofengase schwer herstellbar. Setzt man der normalen Glasur färbende Metalloxyde zu, so wird deren Zusammensetzung wesentlich alterirt, die Glasur wird leichter schmelzbar, haarrissig und löst sich leicht vom Scherben ab. Dies Verfahren ist deshalb nur bei Metalloxyden von sehr grosser Färbekraft anwendbar, von denen ein sehr kleiner Zusatz genügt. Rationeller ändert man die farbige zu machenden Glasuren in der Weise ab, dass man die farblosen Flussmittel durch äquivalente Mengen färbender Metalloxyde ersetzt. Dies ist aber nur innerhalb enger Grenzen möglich, da die Glasur überhaupt nur 8 bis 11 % solcher Flussmittel enthält. Der reduzierenden Ofengase halber ist man überdies auf Co, Cr, Fe, Mn, Au, Pt, Ir beschränkt. Viel günstiger gestaltet sich die Sache bei der Glasur des Segerporzellans, die grösseren Zusatz von Metalloxyden verträgt und sich auch bei oxydirender Flamme einbrennen lässt. Man ersetzt CaO durch äquivalente Mengen von Manganoxiden (Co, Ni, Cu) und  $Al_2O_3$  durch äquivalente Mengen von Sesquioxiden (Fe, Cr, Mn, U). Derartige Glasuren haben nahezu gleichen Schmelzpunkt und lassen sich also in einem Feuer brennen. Auch das Kupferoxydulroth (Chinesischroth) lässt sich auf Segerporzellan herstellen (W. J. 1884. 682). Gelbe Glasuren erzeugt man durch Uranverbindungen (bis 8 %), blaue durch Kobaltoxyd (5 bis 16 %), rothe durch Pinkfarbe (8 %), und Goldchlorid (1 %), violette aus Pinkglasur mit Kobaltoxydglasur, grüne durch CuO oder  $Cr_2O_3$  (2 %), meergrüne durch Fe in reduzierender Flamme, braune durch Braunstein (4 bis 8 %), braungraue durch NiO, schwarze durch Uranverbindungen in reduzierender Flamme, türkisblaue durch thonerdefreie, CuO, BaO und Alkalien enthaltende Mischungen. Für kupferrothe und geflammte Scharffeuerglasuren empfehlen Lauth und Dutailly (Monit. céram. 19. 237; Thonind.-Ztg. 1889. 712) eine wenig CaO und  $Al_2O_3$  haltige alkalireiche Glasur unter Zusatz von



**Borax**, welcher das Haarrissigwerden verhindern soll. Das Entwickeln des Roth wird nicht nur durch die Alkalien, sondern auch durch die Borsäure, die als Lösungsmittel wirkt, begünstigt. Um während des Brandes und des Kaltwerdens das Cu vor Oxydation zu schützen, soll man Zinnoxid hinzufügen. Die besten Resultate lieferten folgende Mischungen:

	I	II
Pegmatit . . . . .	40 Thle.	40 Thle.
Sand . . . . .	40 -	44 -
Kreide . . . . .	18 -	12 -
calc. Borax . . . . .	12 -	— -
Soda . . . . .	6 -	24,5 -
Kupferoxyd . . . . .	6 -	6 -
Zinnoxid . . . . .	6 -	3 -

Nach Lauth und Dutailly beruht die Rothfärbung auf einer Ausscheidung von metallischem Cu, nach Seger (Thonind.-Ztg. 1889. 671. W. J. 1890. 762) bewirkt Kupferoxydulsilikat die Färbung und ist nur ein Kupfergehalt von 0,5 bis 1 % nöthig.

Das Kaga-Roth der japanischen Porzellane ist eine reine Eisenfarbe. Nach Stein (W. J. 1888. 811) besteht das Email aus: 28,01 SiO<sub>2</sub>, 1,91 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10,56 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 46,12 PbO, 4,27 K<sub>2</sub>O, 1,97 Na<sub>2</sub>O.

Altorientalische Emails von türkisblauer Farbe untersuchte J. Boeck (J. pr. 40. 158).

**Porzellanmalerei.** Die Porzellanfarben sind gefärbte Gläser oder Glasmassen, welche zum kleineren Theil unter der Glasur zur Anwendung kommen (Scharfffeuerfarben), da die meisten Metalloxyde, die als färbende Substanzen dienen, bei der T. des Glasirens sich zersetzen oder sich verflüchtigen. Man bringt sie deshalb auf der Glasur an und schmilzt sie in der Muffel auf (Muffelfarben). Man benutzt hauptsächlich Eisenoxyd für Roth, Braun, Violett, Gelb; Chromoxyd für Grün; Kobaltoxyd und Kaliumkobaltnitrit für Blau und Schwarz; Uranoxyd für Orange und Schwarz; Manganoxyd für Violett, Braun, Schwarz; Iridiumoxyd für sehr reines Schwarz, welches beim Verdünnen Grau liefert; Titanoxyd und Antimonoxyd für Gelb; Kupferoxyd und Kupferoxydul für Grün und Roth; Ferrochromat für Braun; Bleichromat für Gelb; Baryumchromat für Gelb; Platinchlorid und Platinsalmiak für Platinfarbe; Goldpurpur für Purpur und Rosenroth. Als Scharfffeuerfarben eignen sich Uranoxyd für Schwarz; Kobaltoxyd für Blau; Chromoxyd für Grün; Mangan- und Eisenoxyd für Braun und Schwarz; Titanoxyd für Gelb; Nickeloxyd für Olivengrün; Gold für Rosa; Iridium und Platin für Schwarz und Grau. Manche dieser Farben brauchen nur mit dem Flussmittel zusammengerieben zu werden, andere muss man mit dem Flussmittel schmelzen, um die Farbe zu erzeugen (Schmelzfarben) oder fritten (Frittefarben). Die dauerhafteste Vergoldung erzielt man mit gefällttem Au, welches mit basischem Wismuthnitrat in der Muffel aufgebrannt und dann polirt wird. Viel weniger haltbar ist das Glanzgold, welches mit einer Lsg. von Schwefelgold in Schwefelbalsam erzeugt wird. Es wird in viel dünnerer Schicht hergestellt und kommt glänzend aus der Muffel. Zum Versilbern benutzt man Silberkarbonat

mit basischem Wismuthnitrat; nach dem Aufbrennen muss das Metall polirt werden. Zum Verplatiniren kann man Platinmohr mit basischem Wismuthnitrat aufbrennen und poliren oder man verreibt Platinchlorid mit Rosmarinöl, verdünnt mit Lavendelöl und erhält durch vorsichtiges Einbrennen einen schön silberglänzenden Platinspiegel.

Fayence wird theils unter, theils auf der Glasur bemalt. Die niedrige T. beim Glasiren gestattet die Anwendung der meisten Farben unter der Glasur. Für rosen- und purpurrothe Färbungen benutzt man hier Pink colour, welche man durch Glühen von Zinnoxid mit Kreide, Kieselsäure, Thonerde und Kaliumchromat erhält. Häufig wird Fayence bedruckt. Als schwarze Druckfarbe benutzt man eine Mischung von Hammerschlag, Braunstein und Kobaltoxyd oder Chromschwarz, als blaue Kobaltoxyd, welches mit Feuerstein und Schwerspath gemischt, gefrittet, gemahlen und mit einem Fluss aus Flintglas und Feuerstein versetzt wird. Als rothe Druckfarbe dient Pink colour. Auch Flowing colour und Lüster werden auf Fayence angewandt.

---

## Ultramarin.

(Ursprünglich der, jetzt wohl allgemein das Ultramarin.)

Geschichtliches. Ursprünglich Bezeichnung für die aus dem Lasurstein (Lapis lazuli) dargestellte schöne blaue Farbe. Die Darstellung beschränkte sich auf die Trennung der blauen Masse von den werthlosen Bestandtheilen des Minerals, hauptsächlich auf mechanischem Wege. Die Ausbeute betrug ca. 2 bis 3 %. Da das Mineral an und für sich schon ziemlich selten und theuer war, stellte sich der Preis für die Farbe sehr hoch, zwischen 60 und 300 Thaler für 1 Pfund. Ende des vorigen Jahrhunderts begann man, sich für die Zusammensetzung des Ultramarins zu interessiren. Marggraff wies 1768 (Chym. Schr. I) nach, dass die Substanz nicht, wie bis dahin vermuthet wurde, Cu enthalte; er fand aber etwas Fe darin und glaubte, dieses sei Ursache der Blaufärbung. Guyton de Morveau (A. ch. 34. 54) hielt Schwefel-eisen dafür. Clément und Désormes fanden in den besten Sorten überhaupt kein Fe (1806, A. ch. 57. 317). Während nun Einige eine Verbindung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Schwefelleber als färbendes Prinzip an-nahmen, kamen Andere wieder auf Fe zurück (Varrentrapp, P. A. 49. 515, Whitney, P. A. 70. 431 etc). Nach Ausführung der Analysen von Clément und Désormes, und nachdem einigemale in alten Schmelzöfen blaue Massen gefunden waren, die von bedeutenden Chemikern (wie Vauquelin 1814, A. ch. 89. 88) für Lasurstein erklärt wurden, hielt man es für möglich, die kostbare Substanz künstlich herzustellen. 1824 setzte die Soc. de l'Enc. à Paris einen Preis von 6000 Franken auf die Erfindung, welcher 1828 Guimet zugesprochen wurde, obgleich er sein Verfahren geheim hielt. Im An-fange desselben Jahres war es auch zwei Anderen gelungen, Ultramarin herzustellen; zunächst Gmelin, der seine Vorschrift veröffentlichte und damit wohl den Anstoss zu allen späteren Arbeiten gab; sodann Köttig, Chemiker der Porzellanmanufaktur in Meissen, der es zufällig entdeckte (Heintze, J. pr. [2] 43. 98). Es scheint übrigens, dass Ultramarin in geringen Mengen schon viel früher dargestellt wurde (Wagner, W. J. 1879. 470, Anm. 3). Seit 1829 fabrizirte die Meissener Porzellanfabrik Ultramarin; 1834 wurde von Leverkus eine Fabrik in der Nähe von Köln errichtet; 1838 eine solche von Leykauf in Nürnberg und bald andere Fabriken in Frankreich. Jetzt

existiren in Deutschland zahlreiche bedeutende Fabriken. Zu dem anfangs allein hergestellten blauen Ultramarin kamen allmählich noch einige anders gefärbte, die auf ähnliche Weise gewonnen werden und daher den gleichen Namen erhalten haben.

### Zusammenstellung älterer Analysen.

	Nosean		Hauyn		Lasurstein			Ultramarin	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Chlor . . . . .	0,65	0,61	0,58	Spur	0,42	—	—	—	—
Schwefelsäure . . . . .	9,17	7,40	12,60	12,07	5,89	3,22	5,67	—	4,68
Kieselsäure . . . . .	35,99	36,52	35,60	34,36	45,50	45,33	43,26	35,8	47,31
Thonerde . . . . .	32,56	29,48	27,41	28,30	31,76	12,33	20,22	34,8	22,00
Eisenoxyd . . . . .	0,06	0,44	0,24	0,15	1,23	2,12	4,20	—	—
Kalk . . . . .	1,11	1,35	12,55	7,86	3,52	23,56	14,73	3,1	1,55
Natron . . . . .	17,84	23,04	9,12	18,92	9,10	11,45	8,76	23,2	12,06
Schwefel . . . . .	—	—	0,24	—	0,95	?	3,16	3,1	0,19
Wasser . . . . .	1,85	1,37	0,62	—	0,12	0,35	—	—	12,21

1, 3 und 5 von Varrentrapp; für das  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  stellte derselbe Fe in Rechnung. 2 und 4 von Whitney. 6 von Köhler nach Abzug des  $\text{CaCO}_3$ . 7 von Schulz nach Abzug des  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{MgCO}_3$ . 8 von Clément und Désormes. 9 von Gmelin.

Vorkommen. In dem seltenen Lasurstein, dem ähnlichen Hauyn, Sodalith, Ittnerit. Die isomorphen Minerale Hauyn, Sodalith und Nosean enthalten ein Doppelsilikat:  $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + \text{R}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , worin  $\text{R}_2\text{O}$  hauptsächlich  $\text{Na}_2\text{O}$  (Sodalith und Nosean) und  $\text{CaO}$  (Hauyn),  $\text{R}_2\text{O}_3$  aber  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist.

Nosean ist farblos, Sodalith farblos bis blau, Hauyn blau. Die blaue Farbe rührt von einer Substanz her, die identisch mit der im Lasursteine enthaltenen, dem Ultramarin, ist. Dieselbe blaue Masse wurde einigemale beim Abbruch alter Schmelzöfen gefunden.

Bildung. Ultramarin ist eine in der anorganischen Chemie sehr vereinzelt dastehende Verbindung, insofern als ihre Elementarbestandtheile zwar genau bekannt sind, nicht aber ihre Konstitution und die Bedingungen, unter denen sie sich bilden muss.

Bezüglich der Entstehung des Lasursteines hält es E. Büchner für möglich, dass derselbe durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{S}$  auf Natrolith  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10} + 2\text{H}_2\text{O}$  entstanden ist, da letzteres Mineral, in  $\text{H}_2\text{S}$  oder  $\text{CS}_2$  gegläht, Ultramarin gibt; ebenso eine Mischung aus Thon und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in geeigneten Verhältnissen. Nach älteren Versuchen wurde behauptet, zur Ultramarinbildung wäre  $\text{SiO}_2$  nicht erforderlich (W. J. 1855. 116). Büchner erhielt allerdings beim Glühen von Natriumaluminat und Kohle eine hellblaue Masse, überzeugte sich aber, dass das für rein gehaltene Natriumaluminat  $\text{SiO}_2$  enthielt. Den erwähnten früheren Versuchen werden wohl ähnliche Mängel angehaftet haben (B. 7. 990). Wurde Na mit Al und Si in  $\text{H}_2\text{S}$  erh. und die schwarze Masse nach

dem Auswaschen an der Luft geglüht, so entstand Ultramarin (Büchner, B. 12. 234).

Die Entstehung des Ultramarins aus den in der Praxis benutzten Materialien beginnt ohne Frage mit der Aufschliessung des Thones durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder durch das aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und S resp. Sulfat und Kohle gebildete Natriumsulfid. Beim Glühen des Kaolins,  $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit überschüssiger  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  entsteht unter Wasseraustritt ein durch Säuren zerlegbares weisses Silikat, nach Gmelin und Hoffmann:  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Dieses bildet im isolirten Zustande den Nephelin, resp. dessen Hauptbestandtheil; mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$  etc. verbunden die Minerale der Hauyn- oder Lasuritgruppe.

2 Mol. dieses künstlichen Silikats vereinigen sich beim Glühen mit 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{S}$ , welches im status nascendi aus der S abgebenden, rohen Glühmasse nascirenden S aufnimmt und in Ultramarin,  $2\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Na}_2\text{S}$ , übergeht. In gleich einfacher Weise erklärt sich die Entstehung der Mineralien jener Gruppe, als deren Glied das natürliche Ultramarin anzusehen ist.

Die Entstehung des Ultramarins aus dem Thone und seine Beziehung zu der genannten Mineralgruppe zeigt folgende Zusammenstellung nach Heumann (A. 233. 224):

Kaolin . . . . .	$\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Kaolin mit Soda geglüht (Nephelin) . . . . .	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Hauyn (Nosean) . . . . .	$2\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$
Weisses Ultramarin . . . . .	$2\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Na}_2\text{S}$
Blaues Ultramarin . . . . .	$2\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Na}_2\text{S}_2$
Sodalith . . . . .	$3\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{NaCl}$

Eigenschaften. Das älteste künstliche Ultramarin war dem natürlichen sowohl in der Farbe als in anderen Eigenschaften sehr ähnlich; das natürliche ist aber gegen einige Reagentien, wie Essigsäure und Alaunslg., widerstandsfähiger. Die übrigen neueren Ultramarine sind in der Farbe gänzlich von dem natürlichen verschieden. Zuerst wurde grünes, dann weisses und neuerdings rothes und gelbes dargestellt. Man unterscheidet jetzt folgende Hauptsorten:

1. Tiefblaues, kieselarmes (ältestes).
2. Hellblau grünliches mit lebhaftem Glanze.
3. Blauviolett bis röthlichviolett, kieselreiches.
4. Grünes.
5. Weisses.
6. Violett.
7. Rothes.
8. Gelbes.

Handelswerth haben vorläufig nur die drei oder vier ersten Sorten. Die vierte, grüne Sorte hat kaum irgendwelche Vortheile bezüglich Schönheit der Farbe vor anderen grünen Pigmenten. Das erste violette Ultramarin brachte 1859 die Nürnberger Ultramarin-fabrik, nach Anleitung Leykauf's hergestellt, in den Handel. Die drei letzten Sorten sind noch wenig bekannt.

Die besten Sorten künstlichen Ultramarins sind schön tiefblau. Die hellere oder dunklere Nuance hängt von dem längeren oder kür-

zeren Mahlen und Schlämmen ab. Bei oberflächlicher Betrachtung ist zwischen verschiedenen guten Produkten in dieser Hinsicht kein Unterschied bemerkbar; ein solcher tritt aber hervor, wenn man die Proben auf weissem Papiere ausbreitet und glatt streicht. Nächste der schönen Färbung ist die Färbekraft (Deckkräftigkeit) von grösster Bedeutung für die Werthschätzung des Ultramarins. Dieselbe wird durch inniges Mischen (ohne starkes Drücken) einer kleinen Probe mit gebranntem Thone oder Alabaster, Ausbreiten auf gelbem Papiere und Vergleichen mit einer sogen. Normalmischung festgestellt. Auch die Feinheit des Kornes kommt in Betracht (Probe darauf s. Benner, D. 214. 248). Ultramarin wird von gewöhnlichen indifferenten Mitteln nicht gelöst. Alkalische Flüss. lassen die Farbe völlig intakt, aber selbst sehr verd. Säuren zersetzen es unter Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_2$  (vergl. weiter unten). Die Si-armen Ultramarine sind gegen Säuren und Alaunsg. weniger widerstandsfähig als die Si-reicheren. Ultramarin kann auf Rothglut erh. werden, ohne zu leiden; in höherer T. wird es farblos und gibt dann mit Säuren  $\text{SO}_2$ . Durch Erhitzen in O oder Schmelzen mit  $\text{KNO}_3$  oder  $\text{KClO}_3$ , sowie durch  $\text{SO}_2$ , nascirenden H und andere Reduktionsmittel wird es völlig entfärbt. Letzterenfalls wird es durch Oxydation zunächst wieder grün und dann blau. In Berührung mit metallischem Ag wird Ultramarin leicht zersetzt, was für die Verzierung von Buntpapieren von Wichtigkeit ist (siehe Tabelle S. 205).

**Darstellung.** Die älteren Vorschriften und Methoden haben nur noch historischen Werth. Nach Gmelin's Vorschrift, die zwar keinen praktischen Werth besass, wohl aber in wissenschaftlicher Hinsicht bedeutend war und die Grundlage für spätere Methoden abgab, wird  $\text{NaOH}$  mit gefällter Kieselsäure ges. und mit Thonerdehydrat vermischt. Man dampft zur Trockne, pulvert, setzt S hinzu und trägt die Mischung in kleinen Portionen in eine Schmelze aus calc.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und S ein, glüht schliesslich stark und lässt erkalten. Das Produkt wird abgeschlämmt. Schon Gmelin machte Versuche, statt der Thonerde und Kieselsäure Kaolin zu verwenden, erhielt aber keine befriedigenden Resultate. Auch fand er, dass die Anwesenheit von KOH die Ultramarinbildung hindert (Schw. 54, 360; Handb. d. anorg. Ch. V. 2. 408.)

Wegen älterer Methoden s. Tiremon (J. pr. 26. 310); Prückner (J. pr. 33. 257); Brunner (J. pr. 38. 124; P. A. 67. 541; D. 100. 266). Man arbeitete auf Grund der Analysen des natürlichen Ultramarins, ohne zu wissen, welche Bestandtheile erforderlich, gleichgültig oder schädlich waren. Seitdem diese Verhältnisse wesentlich an Klarheit gewonnen haben, sind die Methoden vereinfacht und verbessert. Die Materialien sind Thon,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , S oder Thon,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Kohle (oder Harz). Aus der Verschiedenheit der Vorschriften ist zu schliessen, dass bestimmte Verhältnisse nicht unbedingt nöthig sind.

Gentele empfiehlt (D. 141. 116; 142. 351): Kaolin,  $\text{H}_2\text{O}$ -frei 100, calc.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  83 bis 100, Kohle 17. Kaolin 100, calc.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  100, Kohle 12, S 60. Kaolin 100, calc.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  41, calc.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  41, Kohle 17, S 13.

Fürstenau (D. 159. 64; 202. 446): Kaolin 100, calc.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

90, S 100, Harz 6, Fichtenholzkohle 4 oder Kaolin 100,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  90 bis 95, S 110 bis 120, Harz 10 bis 15, Kohle 10.

Stass (Bl. soc. Mulh. 35. 111): Kaolin 100, calc.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  60, S 50, calc.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  40, Kohle 22.

Siehe ferner Robiquet (A. 10. 91); Unger (D. 212. 301).

Neben einer erprobten Vorschrift ist Reinheit der Materialien eine Hauptbedingung. Dieselben werden aufs Feinste gemahlen, gesiebt und in genau abgewogenen Mengen gemischt. Die nochmals gemahlene Mischung wird gebrannt in tiegelförmigen Gefässen oder Kapseln und in Oefen, die den kleinen Porzellanöfen ähneln. Durch das Brennen erhält man eine graue oder gelbgrüne gesinterte Masse, die mit  $\text{H}_2\text{O}$  vermahlen und gewaschen wird (Rohbrand). Dieses Produkt ist entweder als grünes Ultramarin fertige Handelswaare oder wird nun auf blaues verarbeitet (Feinbrand), was durch Erhitzen mit S bei niedriger T. und unter Luftzutritt geschieht, wobei Na in Form von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  austritt und später ausgewaschen wird. Das Rösten wird in kleinen eisernen Cylindern (deutsche Methode) oder in Muffeln (französische Methode) ausgeführt. Das fertige Produkt wird nass gemahlen und eventuell zur Erzielung hellerer Nuancen mit Thon oder Gipspulver gemischt. In einigen Fabriken stellt man blaues Ultramarin in einem Brande und in grossen Mengen auf einmal her. Im Uebrigen sind die Abweichungen der Methoden mehr technischer Natur (Fürstenau, D. 159. 63; 202. 446; 219. 269).

Das Brennen ist die wichtigste und difficieste Operation in der ganzen Fabrikation. Wenn auch das Gelingen des Brandes hauptsächlich Erfahrungssache ist, so ist es doch zweckmässig, den Verlauf des Processes durch Gasanalysen zu verfolgen, da hieraus mit der Zeit sichere Anhaltspunkte gewonnen werden dürften. Man bestimmt O und  $\text{SO}_2$ . Wünschenswerth wäre die Bestimmung des COS, wofür leider gute Methoden fehlen. Die Analyse des Ultramarins im Fabrikbetriebe beschränkt sich auf freie und gebundene Kieselsäure, Thonerde, Natron und Gesamtschwefel. Für viele wichtige Fragen, z. B. Feststellung der Güte der Rohmaterialien etc., ist ebenfalls die Erfahrung hauptsächlich massgebend (E. Büchner).

Die Sorten Tiefblau, Hellblau und Blauviolett unterscheiden sich durch kleineren oder grösseren Gehalt an  $\text{SiO}_2$ .

Weisses Ultramarin wurde zuerst von Ritter beobachtet (Dissert., Göttingen 1860; W. J. 1860. 226). Nach dessen Annahme ist die grüne Färbung die Folge schon begonnener Oxydation. Werde die Luft beim Rohbrennen absolut abgehalten, so entstehe eine gelbe bis braune Masse, die nach dem Auslaugen einen fast farblosen Rückstand lasse, eine Verbindung von Natronthonerdesilikat mit Ein- oder Mehrfach-Schwefelnatrium. Letzteres wird durch HCl unter Abscheidung von S und  $\text{H}_2\text{S}$ , nicht aber von  $\text{SO}_2$ , zerlegt, im Gegensatz zu blauem Ultramarin, welches Sulfit und Thiosulfat (als unwesentliches Nebenprodukt) enthalte. Weisses Ultramarin geht beim Erhitzen bei Anwesenheit von O,  $\text{SO}_2$  oder Cl in blaues über; ein Theil Na tritt aus, womit eine höhere Schwefelungsstufe des zurückbleibenden entsteht; gleichzeitig wird etwas S oxydirt und gibt Sulfit und Thiosulfat. Umgekehrt erhält man durch Zuführen von Na, also durch

Schmelzen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Kohle, aus dem blauen weisses Ultramarin. Gegentheilige Ansichten Philipp's (B. 9. 1109; 10. 1227; A. 184. 132; 191. 1) wurden durch Böttinger (B. 182. 311), R. Hoffmann (A. 194. 1) widerlegt.

Roths Ultramarin wurde 1873 von G. Scheffer (B. 6. 1450) und E. Büchner (D. 231. 446) beobachtet. Es bildete sich bei Darstellung des blauen Ultramarins im Muffelofen an sehr heissen und der Luft sehr ausgesetzten Stellen. Es enthält weniger Na und mehr Al als blaues. Bildet sich auch beim Leiten von  $\text{HNO}_3$ - oder  $\text{HCl}$ -Dampf über violettes Ultramarin bei 130 bis 150° (Zeltner, B. 8. 259, 353).

Gelbes Ultramarin entsteht nach Scheffer bei unterdrückter Ultramarinbildung und geht im fortschreitenden Prozesse in rothes, dann in blaues über. Wird rothes Ultramarin nur wenig über 360° an der Luft erh., so geht es fast augenblicklich in gelbes über (C. Grünzweig; R. Hoffmann, A. 194. 1).

Nach Büchner (B. 7. 990) entstehen gelbes und rothes Ultramarin aus dem blauen durch Oxydation, z. B. beim Erhitzen in O, oder mit  $\text{SO}_3$  auf 300 bis 400°. Anfangs wird das Ultramarin roth, dann gelb. Wird über noch nicht fertiges Ultramarin bei 410° getrocknetes Cl geleitet, so entsteht zunächst ein grünes, dann ein röthlich-gelbes Produkt. Aus diesem lässt sich durch Behandeln mit Alkalihydraten oder -Karbonaten alles Cl entfernen und man erhält violettes Ultramarin (Zeltner l. c.).

Dieses bildet sich auch beim Erhitzen von blauem Ultramarin mit Lsgn. von  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ , sowie beim Darüberleiten von Cl und  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf oder  $\text{HCl}$ , Luft und  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf bei 180 bis 230°. Violettes Ultramarin kann in rothes übergeführt werden (s. oben). Violettes ist demnach ein Zwischenglied zwischen Ultramarinblau und Ultramarinroth, ähnlich wie grünes zwischen weissem und blauem.

Silberultramarin. Beim Behandeln von blauem Ultramarin mit einer Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  entsteht ein grünes Produkt, welches unverändertes Ultramarin, metallisches Ag und Silberultramarin enthält, ein Ultramarinblau, in dem an Stelle von Na Ag eintrat (Unger, D. 212. 224. 301; Philipp, B. 10. 1227). Rein erhält man dies durch Erhitzen von Ultramarin mit gesättigter Ag-Lsg.; die blaue Farbe geht zunächst in Dunkelgrün, dann in Gelbgrün über. Nach hinreichendem Erhitzen ist nur metallisches Ag nebenbei vorhanden, welches in Jodsilber übergeführt und mittelst KCN entfernt wird.

Das reine Produkt stellt ein intensiv gelbes, gleichartiges Pulver dar (Heumann, C. 10. 991, 1888; 12. 60; A. 199. 253). Erwärmt man Silberultramarin mit verd.  $\text{HCl}$  oder behandelt man es mit kalter verd.  $\text{HNO}_3$ , so wird es leicht zersetzt, ohne  $\text{H}_2\text{S}$  zu entwickeln, sondern  $\text{Ag}_2\text{S}$  und  $\text{AgCl}$  scheiden sich ab, und zwar mit 0,33 des Ag-Gehalts als  $\text{Ag}_2\text{S}$  und 0,66 als  $\text{AgCl}$ . Zerlegt man es durch  $\text{NaOH}$ , so treten 0,66 vom Ag als  $\text{Ag}_2\text{O}$  aus und 0,33 als  $\text{Ag}_2\text{S}$ .



Daraus geht hervor, dass das darin enthaltene Silberaluminiumsilikat doppelt so viele Atome Ag hat, wie das daranhängende  $\text{Ag}_2\text{S}$  (Heumann, A. 201. 262).

Forcrand und Ballin (Bl. soc. chim. 1878. 30. 112) erhielten Silberultramarin auf ähnliche Weise wie Heumann; sie geben aber an, beim Zerlegen mit Säure würden  $\text{SO}_2$  und  $\text{HS}_2$  entwickelt. Durch anhaltendes Kochen mit  $\text{NaCl}$ -Lsg. vermochten sie auch nur 0,66 des Ag durch Na zu ersetzen; dagegen sämtliches Ag beim Schmelzen mit  $\text{NaCl}$ , wodurch aber die Farbe verändert wurde.

Auch mit  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{ZnCl}_2$  konnten ähnliche Umsetzungen erzielt werden. Ammoniakalische Lsg. von  $\text{AgCl}$  führt blaues Ultramarin in eine gelbe Verbindung über, die durch Erhitzen grün, in  $\text{HCl}$ -Gas lasurblau wird und vermuthlich 0,66 Na durch Ag ersetzt enthält. Wird grünes Ultramarin in gleicher Weise mit  $\text{AgNO}_3$  behandelt, so erhält man eine gelbe Verbindung, die dem Silberultramarin äusserlich gleicht, aber mit Jodalkalien nicht blaue, sondern grüne Alkaliverbindungen gibt (s. K- und Li-Ultramarin).

Forcrand (C. r. 88. 30; B. 12. 376) erhielt durch Erhitzen von Silberultramarin mit Aethyljodid auf  $130^\circ$  ein Aethylultramarin. Dasselbe war hellgrau und zersetzte sich mit Säuren unter Entwicklung von Aethylsulfid. Beim Erhitzen mit  $\text{NaCl}$  ging es in blaues Ultramarin über. Aehnliche Reaktionen gaben die Jodide anderer Alkoholradikale, sowie gewisse quaternäre Ammoniumjodide.

Kalium- und Lithiumultramarin. Wird Silberultramarin im Porzellantiegel mit einem Ueberschuss von Kaliumhaloid, am besten mit dem leicht schmelzenden  $\text{KJ}$  erhitzt, so hinterbleibt Kaliumultramarin, nach dem Auswaschen und Ausziehen des  $\text{AgJ}$ , als schön lasurblaues Pulver. Wurde das Silberultramarin vorher so lange an der Luft erh., bis es blassröthlich erschien, so erhält man bei obiger Behandlungsweise nicht blaues, sondern grünes Kaliumultramarin. Ein früher von Unger beschriebenes, mittelst  $\text{KNO}_3$  hergestelltes Produkt war sehr unrein (Philipp, B. 10. 1230).

In analoger Weise lässt sich mittels  $\text{LiJ}$  ein ausgezeichnet blaues Lithiumultramarin gewinnen. Dasselbe wird beim Erhitzen in lufthaltigem  $\text{HCl}$  pfirsichblüthroth (Heumann, A. 201. 262).

Selen- und Tellurultramarin. Ultramarine, in denen sich Se oder T an Stelle des S befindet, wurden von Leykauf (W. J. 1876. 555) dargestellt und später von Guimet (A. ch. ph. [5] 13. 102; D. 221. 222); Plicque (Bl. soc. chim. 1877. 28. 518); D. Morel (Bl. soc. chim. 1878. 28. 522) näher beschrieben. Selenultramarin ist braun und purpurroth, Tellurultramarin gelb und grün.

Näheres über Darstellung verschiedener neuerer Ultramarine siehe bei J. Wunder (Ch. Z. 1890. 1119).

Anwendung. Natürliches Ultramarin soll heute noch, wenn auch in geringem Maasse, zur Herstellung feiner Malerfarbe dienen. Künstliches wird in sehr grossem Umfange angewendet, wo seinem Gebrauche nichts entgegensteht, was z. B. in der Porzellan- und Glas-

malerei der Fall ist. Es dient als Anstrichfarbe mit Kalk oder auf Kalkgrund; zum Färben und Verzieren von Tapeten, Papier, Holz- und Thonwaaren; als Druckfarbe für gewebte Stoffe. Bindemittel sind je nachdem Oel, Leim, Eiweiss, Traganth etc. Grosse Mengen werden als Waschblau sowie zum Bläuen von Garn, Papier, Zucker etc. verbraucht. In der Haltbarkeit steht es der Smalte und dem Kobaltblau nach, da es schon durch schwache Säuren zerstört wird.

Verfälschungen des Ultramarins sind hauptsächlich Gips (Alabaster), Talk und Thon. Ein Zusatz von Gips bis etwa 30% ist für gewisse Zwecke (Anstreichfarbe) zu empfehlen, da das Ultramarin dadurch leichter mit Kalk und anderen Farbmaterialien mischbar wird. In betrügerischer Absicht werden oft über 80% davon zugesetzt nebst Glycerin oder Syrup, um die ursprüngliche dunkle Färbung wiederherzustellen (Fürstenau, Deutsch. Ind. Z. 1879. 163; Ch. Ztg. 1879. 258).

**Bestandtheile und Konstitution.** Als wesentliche Bestandtheile des Ultramarins sind jetzt allgemein Al, Na, Si, S und O, resp. Substitute für Na und S, anerkannt, während alle übrigen Bestandtheile als zufällige oder vorläufig unvermeidliche Verunreinigungen anzusehen sind; ebenso ist ziemlich sicher, dass wenigstens das rein blaue (kieselarme) Ultramarin ein chemisches Individuum ist.

Sowohl das blaue wie das grüne Ultramarin werden durch HCl zersetzt.  $\text{H}_2\text{S}$  entweicht, in Lsg. gehen  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{SiO}_2$ , als Rückstand hinterbleiben S,  $\text{SiO}_2$  und schwerlösl.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , welches mechanisch darin war. Die Reaktion ergibt zweifellos, dass ein Silikat und Polysulfid vorliegen. Dieses Verhalten des Ultramarins ist jetzt die Grundlage für die analytische Untersuchung. Man zerlegt mittels HCl, bestimmt in der Lsg.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ; im Rückstande S, (S $\beta$ ),  $\text{SiO}_2$ . Was übrig bleibt, ist, wie erwähnt, schwerlösl.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , wohl auch Sand. Ausserdem kommt noch der S (S $\alpha$ ) in Betracht, der als  $\text{H}_2\text{S}$  entweicht, sowie stets vorhandenes  $\text{H}_2\text{O}$ . Ausführliches über Ultramarinanalysen siehe bei R. Hoffmann (W. J. 1873. 378), Goppelsröder und Dollfuss (Bl. soc. Ind. Mulh. 45. 202), K. Heumann (A. 199. 253; 203. 174). Die Resultate der Analysen waren zuweilen ziemlich von einander abweichend, besonders so lange man noch nach ungenügenden Methoden arbeitete; aber auch bei annehmbarer Uebereinstimmung wurden doch die verschiedensten Schlüsse daraus gezogen.

Aeltere Analysen.

	Elsner		Stölzel		Breunlin			
	blau	grün	blau	grün	blau	blau	grün	grün
Kieselsäure . . . . .	40,0	39,9	38,1	37,5	38,5	36,6	33,8	38,4
Thonerde . . . . .	29,5	30,0	31,2	30,1	28,4	25,0	28,2	27,3
Natron . . . . .	23,0	25,5	14,9	25,7	19,2	17,2	13,8	16,9
Natrium . . . . .	—	—	—	—	1,9	3,2	5,5	5,3
Schwefel a )	0,5	1,0	4,5	6,1	( 1,3	2,2	3,8	3,7
b )	3,5	3,6			( 4,8	8,7	5,7	3,5
Schwefelsäure . . . . .	3,4	0,4	3,5	0,7	3,0	2,0	0,6	0,5
Kalk . . . . .	—	—	0,4	0,5	0,6	1,0	0,9	0,8
Eisenoxyd . . . . .	1,0	0,9	0,7	0,7	0,6	0,9	0,9	0,6
Rückstand . . . . .	—	—	—	—	2,0	2,8	0,9	1,7
	100,9	101,3	93,3 <sup>1)</sup>	101,3 <sup>2)</sup>	100,3	99,6	94,1	98,7

<sup>1)</sup> Ausserdem: Chlor 0,9. — <sup>2)</sup> Ausserdem: Chlor 0,4.

	Wilkens		Böckmann		Gentele		
	blau	blau	blau	blau	blau	blau	grün
Kieselsäure . . . . .	36,7	36,3	38,9	37,9	40,4	39,7	39,5
Thonerde . . . . .	24,0	24,8	28,8	25,9	25,8	31,0	30,4
Natron . . . . .	18,1	20,2	16,1	18,7	20,7	19,7	23,1
Natrium . . . . .	—	—	3,1	4,3	—	—	—
Schwefel a )	12,1	14,5	( 2,1	2,4	1,3	1,7	3,2
b )			( 7,5	10,0	6,6	4,1	3,1
Schwefelsäure . . . . .	1,5	1,0	—	—	3,1	1,2	0,7
Kalk . . . . .	1,2	0,5	—	—	1,2	0,6	1,3
Eisenoxyd . . . . .	1,0	0,9	—	—	1,1	0,5	0,8
Rückstand . . . . .	4,7	0,8	2,9	0,9	—	2,0 <sup>1)</sup>	—
	99,3	99,0	99,4	100,1	102,2	100,5	102,1

<sup>1)</sup> Wasser.

Elsner (1841) nahm als „färbendes Prinzip“, an dessen Existenz selbst heutige Chemiker noch glauben, eine Verbindung von Schwefeleisen mit Schwefelnatrium, und zwar mit einem Natriumpolysulfid, an, hielt also das Fe für wesentlich. Er war der Erste, der die Abscheidung von S beim Zerlegen mit Säuren erkannte, und zwar in grösserer Menge bei blauem als bei grünem Ultramarin, weshalb er ein höheres Polysulfid im blauen annahm, ohne eine genügende Erklärung dafür geben zu können (J. pr. 24. 385; 26. 106).

Stölzel (1856) kam durch seine Analysen von blauem und grünem Ultramarin hauptsächlich zu dem Schlusse, dass beim Blaubrennen Sulfid und Polythionat des Na entstanden und wesentliche Bestandtheile bildeten (A. 97. 35). Aehnliches hatte bereits Gmelin als Vermuthung

Breunlin (1856) nahm an, im grünen Ultramarin wäre 1 Mol. ( $4\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$ ) mit 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{S}_2$ , im blauen 2 Mol. des Doppelsilikates mit 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{S}_5$  verbunden. Er fand das Verhältniss von Sz und Sß im grünen wie 1:1, im blauen wie 1:4, woraus er wie angegeben folgerte. Das Silikat entspricht dem Nephelin. Breunlin wies darauf hin, dass das Ultramarinsilikat grosse Aehnlichkeit mit den Silikaten der Hauyngruppe habe (A. 97. 295).

Gentile (1856) wandelte zuerst grünes Ultramarin in blaues um durch Ueberleiten von Cl,  $\text{SO}_2$  sowie durch wiederholtes Abdampfen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. oder durch Erhitzen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und wies nach, dass beim Blaubrennen mit S nur das  $\text{SO}_2$  die Bläuung verursacht. Er schloss daraus, dass  $\text{SO}_2$  und Cl — letzteres auch im  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , aus dem  $\text{NH}_3$  frei wird — dem Ultramarin Na entziehe und dadurch die Bildung von Mehrfachschwefelnatrium veranlasse. Grünes Ultramarin hält er für ein Gemisch einer blauen und gelben Verbindung, erstere Einfach- letztere Mehrfachschwefelnatrium enthaltend. Er bestritt die Bildung von Sulfit und Thiosulfat (D. 140. 223; 141. 116; 160. 453).

Wilkins (1856) kritisirte die Arbeiten Stölzel's und Breunlin's. Er fand, dass beim Zerlegen verschiedener Ultramarinsorten mit HCl stets konstante Mengen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  in Lsg. gingen, während die Menge des Rückstandes stark variierte. Blaues Ultramarin hielt er für eine Verbindung von  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{S}$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; grünes für dasselbe ohne Thiosulfat; die Umwandlung des grünen in blaues solle demnach auf dem Entstehen dieses beruhen. Er bestätigte den Nachweis Breunlin's, dass die Mengen von Sz und Sß im blauen Ultramarin im Verhältnisse von 1:4 ständen (A. 99. 21).

Böckmann (1860) bestreitet die Annahme von Wilkins, es wäre in Ultramarin nur Thonerdesilikat vorhanden, sowie  $\text{Na}_2\text{S}$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Seiner Ansicht nach muss es ein Doppelsilikat sein mit Mehrfachschwefelnatrium verbunden. Seine Analysen waren mit sehr reinen Materialien ausgeführt (A. 118. 212).

Ritter (1860) stellte aus Natronthonerdesilikat mit  $\text{Na}_2\text{S}$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2$  nebst Ueberschuss von Kohle bei völligem Luftabschluss eine braune Verbindung her, die nach dem Auswaschen farblos war. Er nannte dieselbe weisses Ultramarin und behauptete, das grüne wäre ein theilweise oxydirtes weisses. Versuche, diese Verbindung mit K oder der Hälfte K und Na herzustellen, ergaben völlig S-freie Produkte. Die Schädlichkeit von K bei der Ultramarindarstellung hatte schon Gmelin angegeben. Dieses weisse Ultramarin entwickelt mit HCl ebenso wie das blaue  $\text{H}_2\text{S}$  und scheidet S ab, jedoch kein  $\text{SO}_2$ , kann daher weder Sulfit noch Thiosulfat enthalten. Durch Erhitzen an der Luft, besonders bei Gegenwart von  $\text{SO}_2$  oder Cl, geht es in blaues über, indem durch Wegnahme von Na eine höhere Schwefelungsstufe, gleichzeitig Sulfit und Thiosulfat entstehen. Er erklärte das blaue Ultramarin für ein Natronthonerdesilikat mit Mehrfachschwefelnatrium nebst Thiosulfat.

Um neben  $\text{H}_2\text{S}$  das Auftreten von  $\text{SO}_2$  nachweisen zu können, versetzte er nach Stein's Vorgange (siehe unten) das Ultramarin mit der konz. Lsg. eines Elementes, das ein in Säuren unlösl. Sulfid bildete.

wie Pb, As, Sb, Cu, Cd (Dissertation, Göttingen, 1860; W. J. 1860. 226).

R. Hoffmann (1861) wies mit Sicherheit das Vorhandensein von Thiosulfat im blauen Ultramarin nach mittelst einer von ihm aufgefundenen Reaktion, die darauf beruht, dass  $\text{PbS}_2\text{O}_3$  von  $\text{H}_2\text{O}$  und verd. Essigsäure nicht, aber von KOH gelöst wird. Er behandelte das gut ausgewaschene Ultramarin mit Bleiacetat und Essigsäure und zog die ausgewaschene Substanz mit KOH aus, worin dann Thiosulfat nachzuweisen war, das er nun als integrierenden Bestandtheil betrachtete (Z. d. Ch. 1861. 485; J. 1861. 961).

Fürstenau (1871) untersuchte das Ultramarin mikroskopisch und fand, dass es keine homogene Substanz sei. Er beobachtete eine blaue, gesinterte Masse, dunkelblau gefärbte Körner, theilweise mit farblosem Kern, unangegriffenen Kaolin und eine ungefärbte, emailartige Substanz. Durch Verbesserung der Fabrikation habe er Ultramarin dargestellt, das entweder ganz aus den dunklen Körnern bestand oder fast frei davon war. Ersteres sei violettblau und widerstandsfähiger, letzteres rein blau und leicht zersetzlich durch Alaunslg. (D. 201. 176).

W. Stein (1871) suchte Hoffmann gegenüber nachzuweisen, dass im Ultramarin kein Thiosulfat enthalten sei. Beim Kochen desselben mit Kupfersulfatlg. wurde nur Schwefelkupfer gebildet, ohne Entwicklung von  $\text{SO}_2$ . Er glaubte im Ultramarin Schwefelaluminium annehmen zu können. Dasselbe sei schwarz gefärbt und von weissem Thonerdesilikat umhüllt, womit nach Goethe's Farbentheorie die blaue Farbe zu erklären sei.

Im grünen und weissen Ultramarin seien gewisse Mengen Schwefelnatrium enthalten (D. 200. 299; J. pr. [2] 3. 38).

C. Unger (1872) fand im Ultramarin N und stellte die Formel  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_3\text{N}_3$  auf. Seine Angaben wurden bald als irrthümlich widerlegt (D. 206. 371; B. 5. 893; W. Morgan, D. 207. 216; B. 6. 24; E. Büchner, B. 7. 989; Dollfuss und Goppelsröder, Bl. soc. Mulh. 45. 196; Unger, D. 212. 224, 301).

R. Hoffmann (1873) unterschied zwei Reihen von Ultramarinen, die er als kieselarme und kieselreiche bezeichnete (siehe weiter unten) und als bestimmte chemische Verbindungen auffasste. Das Verhältniss zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  fand Hoffmann bei den röthlichen (kieselreichen) Sorten wie 1:1,70, bei den rein blauen (kieselarmen) wie 1:1,28, desgleichen war der S-Gehalt bei ersteren etwa um die Hälfte höher. Das grüne Ultramarin ist nach ihm nur eine Uebergangsform zwischen weissem und blauem und kein chemisches Individuum. Unter dem Mikroskope zeigt es sich als Gemenge von blauen und farblosen Körnern, ohne jedes Grün (W. J. 1873. 378; A. W. Hofmann, Entwicklung d. chem. Ind. 1. 678; R. Hoffmann, Ultramarin, Frankfurt 1873).

Weitere Bestätigung dafür, dass das Ultramarin ein chemisches Individuum sei, fanden R. Hoffmann und Grünzweig darin, dass im grünen Ultramarin zahlreiche Krystalle enthalten waren, die nach dem Abbrennen mit S tiefblau wurden; solche Krystalle wurden auch in verschiedenem blauem Ultramarin gefunden. Büchner (B. 7. 993) hatte sie für Quarzkrystalle gehalten. F. Fischer bestätigt das Vorkommen der Ultramarinkrystalle (D. 221. 562).

G. Scheffer (1873) beobachtete die Bildung von gelbem und rothem Ultramarin (siehe unter „Darstellung“).

Dollfuss und Goppelsröder (1875) untersuchten auf Veranlassung der Soc. ind. Mulh. verschiedene in der Druckerei verwandte Ultramarinsorten, grünes, blaues und violettes, unter Anwendung der Hoffmann'schen Methoden. Sie halten für sehr wahrscheinlich, dass die Ultramarine Thonerdesilikate sind, in denen ein Theil des O durch S ersetzt ist. Sie untersuchten das Verhalten der fraglichen Produkte gegen verschiedene Reagentien und unter verschiedenen Bedingungen (Bl. Soc. ind. Mulh. 45. 193; D. 220. 337, 481) und fanden:

	Grün	Blau	Violett
Kieselsäure . . . .	38,494	41,058	43,801
Thonerde . . . . .	33,152	26,078	23,850
Natron . . . . .	21,337	19,520	17,233
Kali . . . . .	0,506	0	0
Schwefel $\left\{ \begin{array}{l} a . . . . \\ b . . . . \\ c . . . . \\ d . . . . \\ e . . . . \end{array} \right.$	3,718	3,057	1,165
	3,491	8,977	6,964
	0,292	0,500	0,877
	0	0,469	2,536
	0,213	0,441	0,834
	7,714	13,444	12,376

Bötttinger (1876) betrachtet Ultramarin als eine Verbindung von Thonerdesilikat mit Mehrfachschwefelnatrium, und zwar würde ein ideales Ultramarin  $\text{Na}_2\text{S}_5$  enthalten, während grünes resp. weisses  $\text{Na}_2\text{S}$  enthält. Beim Blaubrennen nimmt das weisse Ultramarin S auf oder Na wird ihm entzogen; umgekehrt entsteht durch Zuführung von Na (Glühen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Kohle) weisses aus blauem. Bötttinger stellte ausführliche Untersuchungen über den Einfluss der Mischungsbestandtheile auf die Qualität der Rohbrände an (A. 182. 311).

Knapp und Ebell (1878) bewiesen, dass bei der Ultramarinbildung weder Schwefelaluminium noch Schwefelsilicium entstehen könne; denn nach der Vorschrift von Gentele: 100 Kaolin, 100  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 60 S, 12 Kohle, dürfe die Menge des Kaolins in ziemlich weiten, die des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und des S nur in engen Grenzen schwanken; falls man  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  getrennt anwende, würden beide gleichzeitig aufgeschlossen.

Die Bildung des weissen Ultramarins (Knapp's „Ultramarinmutter“) finde bei Aufeinanderwirken der trockenen Substanzen statt: jede Verflüssigung oder Sinterung ergebe ein schlechtes Produkt. Daraus erkläre sich die Nothwendigkeit der langen Dauer des Glühprozesses, der feinen Vertheilung und innigen Mischung des Materials. Beim Glühen würden  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  gleichviel ob als Thon oder getrennt vorhanden, aufgeschlossen und Schwefelnatrium würde gebildet. Knapp und Ebell zeigten weiterhin, dass sowohl im weissen wie im blauen Ultramarin der S nicht als O-Verbindung vorhanden sein könne, und dass etwa vorhandenes Sulfit und Thiosulfat nur Verunreinigungen wären. Das weisse Ultramarin lässt sich nach Knapp und Ebell mit jedem Säureanhydrid, selbst  $\text{CO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$ , in blaues überführen; die Wirkung des S beim Blaubrennen beruhe nur auf Bildung

	Grün	Blau	Violett
Verdünnte Mineralsäuren . . . . .	4 Zersetzung	4 Zersetzung	2 Zersetzung
Wässrige Lsg. von Citronensäure . . . . .	2 Desgl.	3 Desgl.	3 Desgl.
Wässrige Lsg. von Oxalsäure . . . . .	1 Desgl. Entwicklung von H <sub>2</sub> S	1 Desgl. Entwicklung von H <sub>2</sub> S	4 Desgl. Entwicklung von SO <sub>2</sub>
Konzentrierte Essigsäure . . . . .	1 Desgl.	0	1 Desgl.
Verdünnte, kalte Alaunlg. . . . .	1 Zersetzung	0	0
Konzentrierte, warme Alaunlg. . . . .	4 Desgl.	2 Zersetzung	1 Zersetzung
Kochende Alaunlg. . . . .	4 Desgl.	3 Desgl.	1 Desgl.
Alkalilauge, kalt oder warm, verdünnt oder konzentriert . . . . .	0	0	1/2 bläulich gefärbt
Bleieisig . . . . .	0	0	0
Reduktionsmittel (auf nassem Wege)	0	0	0
Ozon . . . . .	0	0	1/3
Oxydationsmittel (auf nassem Wege)	0	0	0
Neutrale oder ammoniakalische Silberlg. . . . .	0	2 grünlich-blau	0
Br in verdünnter HCl . . . . .	2 Zersetzung mit Thonrückstand	3 Zersetzung mit Thonrückstand	3 Zersetzung mit Thonrückstand
Konzentrierte HNO <sub>3</sub> . . . . .	4 Zersetzung	4 Zersetzung	4 Zersetzung
Dunkle Rothglut . . . . .	3 Blaugrünfärbung	0	4 Blaufärbung
Höhere T. . . . .	3 Entfärbung	3 Entfärbung	3 Entfärbung
CO bei hoher T. . . . .	0	0	Blaufärbung
H bei hoher T. . . . .	Braungelbfärbung	0	Blaufärbung
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bei hoher T. . . . .	0	Grünfärbung	theilweise Blaufärbung
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bei höherer T. . . . .	0	Grünfärbung	Hellblaufärbung
Oxydationsmittel bei mässiger Wärme (auf trockenem Wege) . . . . .	Blaufärbung	0	Blaufärbung
Desgleichen bei höherer T. . . . .	Entfärbung	Entfärbung	Entfärbung
Cl bei hoher T. . . . .	Blaufärbung	Blauviolett-färbung	Rosafärbung
Cl bei höherer T. . . . .	Entfärbung	Entfärbung	Entfärbung
Alkalien bei höherer T. . . . .	Zersetzung	Zersetzung	Zersetzung
Borax bei hoher T. . . . .	0	0	Hellblaufärbung

Es bedeutet 0 keine, 1, 2, 3, 4 langsam, ziemlich schnell, schnell und sehr schnell eintretende Reaktion.

von  $\text{SO}_2$ . Als kräftig wirkendes Mittel erkannten sie, wie früher schon Gentele, das Cl. Beim Blaubrennen würde stets Na abgegeben und fände sich als Salz der angewandten Säure (D. 229. 69, 173).

Philipp (1876 bis 1878) suchte zu zeigen, dass dem grünen Ultramarin beim Blaubrennen  $\text{Na}_2\text{S}$  entzogen werde, das entweder mechanisch oder chemisch gebunden sein könne. Ausserdem widerlegt er die Nothwendigkeit von Sulfit und Thiosulfat für blaues Ultramarin (B. 9. 1109; 10. 1227; A. 184. 132; 191. 1).

R. Hoffmann (1878) vertheidigte die schon von Böttinger u. A. ausgesprochene Ansicht, dass dem grünen Ultramarin bei der Bildung des blauen Na entzogen werde. Für das von Ritter entdeckte weisse Ultramarin nahm er die Formel  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Na}_2\text{S}$  an; doch passen seine eigenen sowie Ritter's Analysen besser auf die Formel  $2\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Na}_2\text{S}$ , welche auch mit den Analysen Rickmann's (siehe unten) und der Darstellbarkeit des weissen Ultramarins durch Reduktion des Hauyns:  $2\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$  übereinstimmt. Das Verhältniss von S $\alpha$  und S $\beta$  im blauen Ultramarin fand er wie 1:3 und berechnete daraus für (kieselarmes) blaues Ultramarin die Formel  $4(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot \text{Na}_2\text{S}_4$ .

#### Weisses Ultramarin.

	Berechnet		Gefunden	
			Ritter	Hoffmann
Si <sub>2</sub> . . . . .	56,0	15,4	18,2	17,0
Al <sub>2</sub> . . . . .	54,6 <sup>1)</sup>	15,0	16,6	16,6
Na <sub>4</sub> . . . . .	92,0	25,4	19,9	21,5
S . . . . .	32,0	8,9	6,1	6,5
O <sub>8</sub> . . . . .	128,0	35,3	39,7	38,4
	362,6	100,0		

<sup>1)</sup> Hoffmann setzt hier und bei den folgenden Analysen Al = 27,3.

#### Blaues Ultramarin.

		Berechnet	Gefunden
Si <sub>8</sub> . . . . .	224,0	17,0	18,2
Al <sub>8</sub> . . . . .	218,4	16,6	16,1
Na <sub>10</sub> . . . . .	230,0	17,6	17,3
S <sub>4</sub> . . . . .	128,0	9,8	8,4
O <sub>32</sub> . . . . .	512,0	39,0	40,0

Für ein weisses, kieselreiches Ultramarin stellte Hoffmann die Formel  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{Na}_2\text{S}$  auf, vermochte aber eine Verbindung



von dieser Zusammensetzung nicht darzustellen. Das Produkt war intensiv blaugrün gefärbt; dem Ritter'schen weissen Ultramarin ähnelte es aber insofern, als es keine Säuren des S enthält.

Zur Formel eines kieselreichen, blauen Ultramarins gelangt man durch Entnahme von 6 Na aus 2 Mol. des oben erwähnten weissen:  $2(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{Na}_2\text{S}) - 6\text{Na} = 2(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot \text{Na}_2\text{S}_4$ . Einen Vergleich der analytischen und der berechneten Zahlen enthalten die Tabellen.

### Blaues, kieselreiches Ultramarin.

	Berechnet		Gefunden	
			blaues Ultramarin	blaugrünes Ultramarin
Si <sub>6</sub> . . . . .	168,0	19,5	19,0	17,7
Al <sub>4</sub> . . . . .	109,2	12,5	12,7	13,8
Na <sub>6</sub> . . . . .	138,0	16,0	17,4	17,7
O <sub>20</sub> . . . . .	320,0	37,1	37,3	38,6
S <sub>4</sub> . . . . .	128,0	14,9	13,6	12,2
	863,2	100,0	100,0	100,0

Hoffmann stellt die Ultramarine mit einer Reihe ihnen nahe-  
stehender Mineralien wie folgt zusammen (A. 194. 1).

#### a) Kieselarme Reihe:

Kaolin . . . . .	$\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$
„ mit $\text{Na}_2\text{CO}_3$ geglüht . . . . .	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Weisses Ultramarin . . . . .	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Na}_2\text{S}$
Blaues . . . . .	$4(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot \text{Na}_2\text{S}_4$
Nosean . . . . .	$2(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$
Hauyn . . . . .	$2\left(\begin{smallmatrix} \text{Na}_2 \\ \text{Ca} \end{smallmatrix}\right) \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \begin{smallmatrix} \text{Na}_2 \\ \text{Ca} \end{smallmatrix} \cdot \text{SO}_4$
Frischer Sodalith . . . . .	$3(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot 2\text{NaCl}$

#### b) Kieselreiche Reihe.

Hypothetisches Silikat . . . . .	$\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
„ mit $\text{Na}_2\text{CO}_3$ geglüht . . . . .	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$
Natrolith . . . . .	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Zersetzter Sodalith . . . . .	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$
Hypothetisches, weisses Ultramarin . . . . .	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{Na}_2\text{S}$
Blaues Ultramarin . . . . .	$2(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot \text{Na}_2\text{S}_4$
Roths . . . . .	$5(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 2\text{Na}_2\text{S}_5$
Gelbes . . . . .	$2(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{30}) \cdot \text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_4$

Die Abhandlungen von A. Lehmann (D. 233. 233, 331); T. Morel (Mon. scient. 1879. 451, 785, 787); A. Rinne (B. 12. 1323; D. 233. 350); O. Ilgen (D. 232. 177); C. Fürstenau (D. 233. 432); J. Plicque (Bl. soc. chim. 1877. 28, 518; 29, 51; C. r. 85. 570);

E. Guimet (A. ch. [5] 13. 102); Knapp (D. 233. 479) können nur angeführt werden.

R. Rickmann (1878) betrachtet ebenfalls Ultramarinweiss als eine Verbindung des Silikates  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  mit  $\text{Na}_2\text{S}$ , nimmt aber nur halb so viel  $\text{Na}_2\text{S}$  darin an, wie R. Hoffmann. Er stellt demnach die Formel  $2(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)\text{Na}_2\text{S}$  auf, worauf die analytischen Zahlen besser passen. Eine von Lehmann (D. 233. 233) aufgestellte Formel ist nicht damit in Einklang zu bringen. Rickmann nimmt an, dass beim Blaubrennen das Na nicht dem Natriumsulfide, sondern dem Silikate entzogen werde, betrachtet daher die im blauen Ultramarin enthaltene wesentliche Verbindung als ein Natriumsulfosilikat, nach dieser Formel:  $\text{Na}_2\text{SSiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{SiO}_5$ . Dieses Natriumsulfosilikat  $\text{Na}_2\text{SSiO}_2$  ist hypothetisch (D. 232. 164; B. 11. 2013).

	Berechnet			Gefunden		
	Hoffmann	Lehmann	Rickmann	Hoffmann	Ritter	Rickmann
Si . . . . .	15,4	16,1	17,3	17,0	18,2	16,6
Al . . . . .	15,0	15,8	16,9	16,6	16,6	16,2
Na . . . . .	25,4	17,6	21,3	21,5	19,0	20,9
S <sub>a</sub> . . . . .	8,9	18,4	4,9	4,2	4,6	4,1
O . . . . .	35,3	32,1	39,6	38,4	39,7	40,6
S <sub>b</sub> . . . . .	—	—	—	2,2	1,5	1,6

K. Heumann (1880) lieferte mehrere eingehende und umfassende Arbeiten über Ultramarin nebst einer kritischen Besprechung der neuen Theorien. Derselbe zeigt zunächst, dass die Rickmann'sche Formel für weisses Ultramarin sicher die richtige ist, da Hauyn beim Glühen in H in eine Substanz übergeht, die mit Ritter's weissem Ultramarin identisch ist, sich also auch in blaues Ultramarin überführen lässt. Blaues Ultramarin hat nach Heumann die Zusammensetzung  $2(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)\text{Na}_2\text{S}_2$  entsprechend den von ihm, Hoffmann und Forcrand ausgeführten Analysen, die auf  $\text{H}_2\text{O}$ -freies und von Thonerderückstand freies Ultramarin umgerechnet sind:

	1	2	3	4	5	6	7	8
Na . . . . .	17,05	—	17,30	17,16	17,14	17,30	17,07	16,61
Al . . . . .	16,11	16,33	15,78	16,01	16,25	16,10	16,13	16,47
Si . . . . .	18,00	18,24	18,06	18,11	18,33	18,20	17,69	17,88
S . . . . .	8,04	8,36	8,18	8,05	8,42	8,40	8,02	7,67
O . . . . .	40,80	—	40,68	40,67	39,86	40,00	41,09	41,36

1—6 Hoffmann, 7—11 Heumann, 12 Forcrand.

1 Marienberger Reinblau I. 2—4 dasselbe II—IV. 5 Marienberger reinstes Produkt. 6—7 Marienberger. 8 Aus Nürnberger Grün mittelst HCl dargestellt.

	9		10	11	12
K . . . . .	25,19	Ag . . . . .	48,66	48,02	47,92
Al . . . . .	13,84		9,23	9,43	—
Si . . . . .	15,40		10,24	—	—
S . . . . .	7,14		4,81	—	—
O . . . . .	38,43		27,06	—	—

9 Kaliumultramarin aus Marienberger Blau. 10 Silberultramarin aus Marienberger Blau. 11 Silberultramarin aus Nürnberger Blau. 12 Silberultramarin aus Guimet's Fabrik.

Daraus berechnen sich die Atomverhältnisse:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
M <sup>1)</sup> . . . . .	2,95	—	2,94	2,97	2,83	2,96	2,96	3,02	2,88	3,00
Al . . . . .	2,33	2,27	2,24	2,31	2,24	2,34	2,34	2,50	2,25	2,23
Si . . . . .	2,55	2,49	2,52	2,57	2,48	2,52	2,52	2,66	2,46	2,43
S . . . . .	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
O . . . . .	10,15	9,96	9,96	10,12	9,5	10,27	10,27	10,81	10,76	11,27

<sup>1)</sup> M' bedeutet einwerthiges Metall.

Das von Unger und von Philipp beobachtete Silberultramarin vermochte Heumann in völlig reinem Zustande darzustellen (s. Darstellung). Die Tabelle zeigt seine und Philipps Analyse davon.

	Heumann	Philipp
Ag . . . . .	47,97	43,89
Al . . . . .	9,10	10,22
Si . . . . .	10,09	10,76
Na . . . . .	1,07	0,77
K . . . . .	—	0,42
S (Gesamtmenge) . . . . .	4,75	4,89
S (als H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) . . . . .	—	0,52
H <sub>2</sub> O durch Glühen bei Luftabschluss bestimmt	0,61	6,56
Thonrückstand . . . . .	0,81	—

Die wesentlichsten Resultate seiner Arbeiten stellt Heumann wie folgt zusammen:

Reinblaues Natriumultramarin (ohne besonderen Kieselsäurezusatz dargestellt) geht beim Erhitzen mit Silbernitratlg. in zugeschmolzener Röhre auf 120° in ein hellgelbes Silberultramarin über. Die Reaktion besteht in einer glatt verlaufenden äquivalenten Ersetzung des Na durch Ag.

Silberultramarin, aus Ultramarinblau von verschiedenen Fabriken

[Marienberg, Nürnberg, (Lyon)] dargestellt, besass fast die gleiche Zusammensetzung.

Verd. HCl zerlegt es in solcher Weise, dass 0,33 des Ag als Schwefelsilber im Niederschlag sind, der Rest geht in Lsg.

Dieses Spaltungsverhältniss ist bei Silberultramarin aus Blau von verschiedenen Fabriken (Marienberg, Nürnberg) das nämliche.

Kochende Lsg. von NaCl vermag im Silberultramarin nur 0,66 des Ag durch Na zu substituieren; 0,33 des Ag muss in festerer Weise im Ultramarin-Mol. gebunden sein, als die beiden anderen Drittel.

Versuche, welche de Forcrand und Ballin mit aus Ultramarin von Guimet's Fabrik hergestelltem Silberultramarin ausführten, ergaben ganz dasselbe Resultat.

Das durch jene Reaktion entstehende grüne, einheitlich erscheinende Produkt dürfte wohl ein Ultramarin sein, in welchem 0,33 des Na durch Ag ersetzt ist. Durch schmelzende Haloïdalkalien, z. B. KJ, wird dieses Ag ebenfalls durch Alkalimetall ersetzt, wobei blaue Ultramarine entstehen.

Silberultramarin wird durch NaOH in der Weise zerlegt, dass 0,66 des Ag als  $\text{Ag}_2\text{O}$  und 0,33 als  $\text{Ag}_2\text{S}$  auftritt.

Gehen wir von der später zu begründenden Ansicht aus, das gewöhnliche Ultramarinblau sei die Verbindung eines Natriumaluminiumsilikats mit einem Sulfid des Na, so führen sämtliche quantitativ kontrollirten Reaktionen über die Spaltungsverhältnisse des Silberultramamins zur Ueberzeugung, dass das im Silberultramarin enthaltene Silberaluminiumsilikat doppelt so viel Atome Ag besitzt als das angelagerte Silbersulfid und dass beim Kochen mit NaCl-Lsg. nur das im Silikat enthaltene Ag durch Na ersetzt wird.

Silberultramarin geht in Berührung mit geschmolzenen Chloriden, Bromiden oder Jodiden der Alkalimetalle in blaue Alkaliultramarine über, wobei der Ersatz des austretenden Ag z. B. durch K ein äquivalenter ist.

Das prächtig lasurblaue Kaliumultramarin besitzt eine dem Silberultramarin korrespondirende Zusammensetzung und zeigt analoge Reaktionen.

Zuvor an der Luft bis zur Annahme einer röthlichen Farbe erh. Silberultramarin gibt mit schmelzenden Haloïdverbindungen des K oder Na keine blauen, sondern grüne Ultramarine dieser Alkalimetalle.

Geschmolzenes LiJ führt das Silberultramarin in schön dunkelblaues Lithiumultramarin über, welches sich vor den übrigen Alkaliultramarienen dadurch auszeichnet, dass es schon durch brennenden S in eine röthliche Verbindung übergeführt wird. Durch H oder andere Reduktionsmittel geht es wieder in ein schönes Blau über.

Ammoniakalische Lsg. von AgCl überführt blaues Natriumultramarin in eine gelbe Ultramarinverbindung, welche durch Erhitzen grün, in HCl lasurblau wird und wahrscheinlich als ein Ultramarin zu betrachten ist, in welchem 0,66 des Na durch Ag ersetzt sind. Schmelzende Haloïdalkalien substituieren das noch vorhandene Ag durch das betreffende Alkalimetall und dürften so die Bildung einer weiteren Reihe verschieden substituierter Ultramarine veranlassen, von den sechs isomer sein würden mit Ultramarinen, welche sich durch Ein-

wirkung kochender Haloïdalkalien auf Silberultramarin wahrscheinlich darstellen lassen.

Grünes Natriumultramarin soll nach J. Philipp durch Erhitzen mit  $H_2O$  auf  $180^\circ$  in Ultramarinblau übergehen, ohne dass sich die Zusammensetzung des Produktes und die Bindungsweise des S im Wesentlichen ändere. Die auffallend helle Farbe des Produktes sei wohl eine Folge der grösseren Kornfeinheit. Diese Erklärung ist nicht zutreffend, da jenes helle „Wasserblau“ durch die Einwirkung der gewöhnlichen Bläuungsmittel (Erhitzen mit S bei Luftzutritt u. s. w.) erst in dunkles Blau übergeführt wird. Durch das Erhitzen mit  $H_2O$  war somit das grüne Ultramarin im Wesentlichen noch gar nicht in wirkliches Ultramarinblau übergegangen.

Grünes Ultramarin liefert beim Erhitzen mit Lsg. von  $AgNO_3$  in zugeschmolzenen Röhren eine gelbe Ag-Verbindung, welche dem aus Blau bereiteten gewöhnlichen Silberultramarin äusserlich gleicht, durch Schmelzen mit Jodalkalien aber keine blauen, sondern grüne Alkaliultramarine liefert. Die Verschiedenheit des grünen Ultramarins vom Ultramarinblau bleibt also auch bei dem Uebergang in die Ag-Verbindung bestehen.

Aus den Reaktionen des Silberultramarins (aus verschiedenem Material dargestellt) ergibt sich, dass das in ihm enthaltene Silikat doppelt so viel Atome Ag besitzt als das angelagerte Silbersulfid und dass durch Kochen mit NaCl-Lsg. nur das im Silikat enthaltene Ag durch Na ersetzt werden kann.

Durch Schmelzen mit Haloïdalkalien entstehen Ag-freie blaue Alkaliultramarine, auch grünes Kalium- und rothes Lithiumultramarin sind darstellbar.

Aus einer Reihe eigener und fremder Analysen ergibt sich, dass unter Abrechnung des Gehaltes an  $H_2O$  und Thonrückstand das At.-Verhältniss der besten Ultramarine von verschiedener Darstellung, aus verschiedenen Fabriken und mit verschiedenen einwerthigen Metallen das nämliche war  $M'_2Al_{2,2 \text{ bis } 5}Si_{12,4 \text{ bis } 26}SO_9 \text{ bis } 11$ . Da durch unvermeidliche Nebenreaktionen der Gehalt des Fabrikproduktes an Al und Si stets etwas höher sein muss, als derjenige der reinen Ultramarinbildung, so ist für letztere mit grösster Wahrscheinlichkeit das At.-Verhältniss  $M'_3Al_2Si_2SO_{8,4 \text{ bis } 8,7}$  anzunehmen.

Ein von störenden O-Verbindungen freies (auf besondere Weise hergestelltes) prächtiges Ultramarinblau ergab dasselbe Verhältniss wie die übrigen Ultramarine. Die Bindungsform des S, welche bei diesem Produkt durch Luftteinwirkung nicht verändert sein kann, wie dies bei Fabrikultramarin der Fall ist und die Untersuchung seither vereitelt hat, ist diejenige eines Disulfids, was vollständig mit den Spaltungsprodukten des Silberultramarins und der festeren Bindung von 0,33 des Ag in demselben übereinstimmt. Dem entsprechend ist die Formel der Ultramarine in  $M'_4Al_4Si_{16,8 \text{ bis } 17,4} \cdot M'_2S_2$  oder  $2M'_2Al_2Si_2O_{8,4 \text{ bis } 8,7} \cdot M'_2S_2$  umzugestalten.

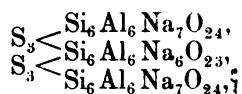
Das reinblaue Ultramarin erscheint also als  $2Na_2Al_2Si_2O_8 \cdot Na_2S_2$ , d. h. als die Verbindung eines aus Thon und  $Na_2CO_3$  künstlich darstellbaren, die Hauptmasse des Nephelins bildenden Silikates  $Na_2Al_2Si_2O_8$  mit Natriumdisulfid.

Dasselbe Silikat enthalten auch verschiedene Mineralien der Lasur-

steingruppe. Hauyn (Nosean)  $2\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$  geht durch Glühen in H in weisses Ultramarin  $2\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Na}_2\text{S}$  über, welches für sich in ausgewaschenem Zustand mit Bläuungsmitteln behandelt ein Gemenge von Ultramarinblau mit Nephelinsilikat liefert, weshalb das aus reinem Ultramarinweiss dargestellte Blau noch unreiner resp. farbschwächer ist, wie das an sich schon unreine Fabrikblau. Das im Ultramarinofen zunächst entstehende weisse Ultramarin nimmt im nascirenden Zustand den ebenfalls nascirenden S auf, welcher aus der überschüssiges Schwefelnatrium enthaltenden rohen Glühmasse durch die Wirkung des  $\text{SO}_2$  und des O der Luft in Freiheit gesetzt wird. Der Bläuungsprozess beruht also auf der Ueberführung des mit Silikat verbundenen Monosulfids in Disulfid durch nascirenden S. Ob sogen. grünes Ultramarin von reinster Farbnuance als ein selbständiges Zwischenprodukt — vielleicht eine Verbindung von weissem mit blauem Ultramarin — anzusehen ist, bedarf noch weiterer Feststellung (A. 199. 253; 201. 262; 203. 174).

Guckelsberger (1882) hat ebenfalls umfassende Arbeiten über Ultramarin geliefert.

Für kieselarmes gibt er die Formel:



für kieselreiches



Der intraradikale S bildet nebst angelagertem Na den Angriffspunkt für Cl und  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf oder HCl und O bei Entstehung des rothen Ultramarins. Dieses ist nach ihm ein Hydroxyderivat, das beim Glühen  $\text{H}_2\text{O}$  abgibt und gelb wird (A. 213. 182).

Roths und gelbes Ultramarin wurden zuerst von Scheffer und von Büchner beobachtet (s. Darstellung). Letzterer gibt folgende Vergleichsanalysen für blaues und rothes:

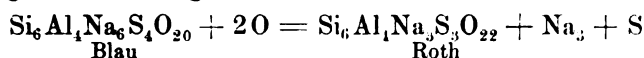
	Blau	Roth
$\text{SiO}_2$ . . . . .	39,12%	37,81%
Thonrückstand . . . . .	6,92 „	9,01 „
S . . . . .	11,67 „	10,87 „
Na . . . . .	14,31 „	12,68 „
$\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	23,76 „	24,82 „
Auswaschbare Salze . . . . .	14,70 „	33,23 „

Eingehende Untersuchungen über beide Ultramarine führte P. Silber (1880) aus. Die Beziehungen des blauen Ultramarins der kieselreichen Reihe bei seinem Uebergange durch Violett nach Roth resp. Gelb ergeben sich aus den nach Hoffmann's J-Methode ausgeführten Analysen

	I	II	III	IV	V
Si . . . .	19,07	18,91	19,39	20,51	21,44
Al . . . .	13,04	13,55	13,80	13,99	14,52
Na . . . .	15,92	14,53	11,29	8,98	8,00
S(g) . . .	14,09	12,39	12,44	12,14	10,90
O . . . .	37,88	40,62	43,08	44,38	45,14
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

I Reines Blau; II Violett; III Roth, Handelswaare; IV aus III dargestellt durch Behandlung mit HCl bei ca. 150°, bis kein Na mehr austrat; V aus IV durch längeres Erhitzen an der Luft gewonnen.

Das beim Uebergange von kieselreichem Blau in Gelb austretende Na ist genau die Hälfte von dem anfangs vorhandenen. Die für reines Roth (IV) erhaltenen Zahlen stimmen gut mit der Formel  $\text{Si}_6\text{Al}_4\text{Na}_3\text{S}_3\text{O}_{22}$ . Der Uebergang von Blau in Roth lässt sich daher durch folgende Gleichung darstellen:



(B. 13. 1854).

J. Szilasi (1889) studirte die Einwirkung verschiedener Metallsalze auf grünes Ultramarin, um zu entscheiden, ob dasselbe ein chemisches Individuum sei, wie Stölzel, Heumann und Guckelsberger annehmen, oder nicht, was R. Hoffmann für wahrscheinlich hielt. Zur Analyse wurden drei Sorten grünes Ultramarin verwendet und nach Heumann (A. 199. 253) untersucht. Das grüne Ultramarin wurde mittelst  $\text{AgNO}_3$  in Silberultramarin, mittelst  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in Bleiultramarin, mittelst  $\text{ZnSO}_4$  in Zinkultramarin übergeführt und die Produkte analysirt. Siehe Tabelle.

Aus der Zusammenstellung ist zu ersehen, dass die aus verschiedenen Fabriken stammenden grünen Ultramarine fast gleiche Zusammensetzung haben und dass die Derivate sich vom ursprünglichen Ultramarin nur dadurch unterscheiden, dass an Stelle von Na andere Metalle getreten sind, ohne dass das Atomverhältniss geändert wird. Diese Derivate lassen sich sämmtlich wieder in grünes Ultramarin von ursprünglicher Zusammensetzung zurückverwandeln. Szilasi glaubt annehmen zu können, dass grünes Ultramarin eine chemische Verbindung ist von konstanter Zusammensetzung, lässt aber die Möglichkeit der Existenz verschiedener konstanter grüner Ultramarine offen (A. 251. 97).

W. Brögger und H. Bäckström (1891) untersuchten den Lasurit.

Als Grundlage der Berechnung dienten drei Verbindungen von:

- 70,2% Mol. Hauyn  $(\text{Na}_2\text{Ca})_2[\text{Al}(\text{SO}_4\text{Na})]_2\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2$ .  
 22,7 „ „ Ultramarin.  
 7,1 „ „ Sodalith.  $\text{Na}_4(\text{AlCl})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2$ .
- 72,5 „ „ Hauyn.  
 20,1 „ „ Ultramarin.  
 7,4 „ „ Sodalith.

	Si	Al	Na	S	O
--	----	----	----	---	---

I	(grünes Ultramarin von Gebr. Strobelz . . . . .)	17,43	16,57	19,18	7,49	39,33
II	" " DGG von der Nürnberger Ultramarinfabrik . . .	17,62	16,30	18,66	7,17	40,25
III	" " Extra Nr. I von der Nürnberger Ultramarinfabrik	17,18	16,57	18,58	7,05	40,62
IV	Silberultramarin aus Strobelz'schem Grün . . . . .	8,95	9,65	Ag 50,18	4,11	27,11
V	Bleifultramarin " " " " " " " " " "	10,04	8,62	Pb 48,54	4,21	28,59
VI	Zinkultramarin " " " " " " " " " "	16,18	13,53	Zn 22,73	6,58	40,98

## B. Atomverhältniss.

		Si	Al	M'	S	O
I	Grünes Ultramarin von Gebr. Strobentz . . . . .	2,658	2,590	3,564	1	10,525
II	" " DGG von der Nürnberger Ultramarinfabrik . . .	2,808	2,683	3,633	1	11,254
III	" " Extra Nr. 1 von der Nürnberger Ultramarinfabrik .	2,795	2,759	3,672	1	11,536
IV	Silberultramarin . . . . .	2,500	2,758	3,643	1	13,265
V	Bleultramarin . . . . .	2,725	2,420	3,586	1	10,525
VI	Zinkultramarin . . . . .	2,800	2,412	3,400	1	12,641



3. 76,9% Mol. Hauyn.  
 15,7 „ „ Ultramarin.  
 7,4 „ „ Sodalith.

Ultramarin ist in 1.  $\text{Na}_4[\text{Al}(\text{S}_2\text{Na})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3]$ ,  
 „ „ 2.  $\text{Na}_4[\text{Al}(\text{S}_2\text{Na})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3]$  mit  
 $\text{Na}_4[\text{Al}(\text{S}_3\text{Na})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3]$   
 im Verhältniss von 2:1,  
 „ „ 3.  $\text{Na}_4[\text{Al}(\text{S}_3\text{Na})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3]$ .

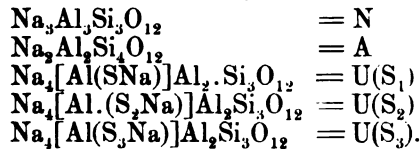
Da die Analyse, besonders die S-Bestimmung, mit der dritten Formel am besten übereinstimmt, so kommen die beiden anderen hier nicht in Betracht und sind die Prozentzahlen dafür weggelassen. Da bei der Analyse das Verhältniss von  $\text{S}_\alpha$ : $\text{S}_\beta$  nahezu wie 1:2 gefunden wurde, so muss die in den Lasurstein eingehende Verbindung der Hauptsache nach  $\text{Na}_4[\text{Al}(\text{S}_3\text{Na})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3]$  sein. Danach muss dem Ultramarin eine mit derjenigen des Hauyns und Sodaliths analoge Formel, worin die Gruppe  $(\text{NaSO}_3)$  resp. Cl durch  $(\text{NaS}_3)$  ersetzt ist, zukommen.

Diese Verbindung  $\text{Na}_4[\text{Al}(\text{S}_3\text{Na})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3]$ , welche die Verfasser mit  $\text{U}(\text{S}_3)$  bezeichnen, dürfte der Formel des Ultramarins entsprechen.

	Gefunden	Berechnet
$\text{SiO}_2$ . . . . .	32,52	32,48
$\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	27,61	27,62
$\text{CaO}$ . . . . .	6,47	6,60
$\text{Na}_2\text{O}$ . . . . .	19,45	19,84
$\text{K}_2\text{O}$ . . . . .	0,28	0,29
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	—	0,07
$\text{SO}_3$ . . . . .	10,46	10,47
$\text{S}(\alpha)$ . . . . .	0,88	0,9
$\text{S}(\beta)$ . . . . .	1,83	1,81
Cl . . . . .	0,47	0,47
	99,97	100,55

Die bisher im Ultramarin angenommene Nephelinsubstanz (Ritter, Breunlin, Hoffmann, Heumann) erklären die Verfasser für eine dem Nephelin nur ähnliche Verbindung, die beim Auflösen des durch Schmelzen von Kaolin mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  erhaltenen Silikats in HCl zurückbleibe.

In den künstlichen Ultramarinen würden die folgenden, einander homöomorph ersetzenden Verbindungen anzunehmen sein:



$\text{U}(\text{S}_1)$  scheine hauptsächlich im weissen,  $\text{U}(\text{S}_2)$  und N im grünen,  $\text{U}(\text{S}_3)$  und N oder A in den verschiedenen blauen Ultramarinen vorherrschend zu sein. (Z. f. Krystallographie 18; W. J. 1891. 454.)

## Scandium.

Sc.; AG. 43,97, W. 4, das Doppelatom ist sechswerthig.

Geschichtliches. Von Nilson (B. 1879. 554; 1880. 1439; C. r. 88. 645; 91. 118; Oefvers. af k. Svenska Vet. Akad. Förhandl. 1879. Nr. 3; 1880. Nr. 6) und von Cleve (ibid. 1879. Nr. 7; C. r. 89. 419) bei der Darstellung der Ytterbinerde aus Euxenit und Gadolinit 1879 entdeckt. Der Name rührt von dem Fundorte: Skandinavien her.

Vorkommen. Findet sich neben Y im Euxenit, Gadolinit, Yttrötitanit und Keilhaut.

Gewinnung. Euxenit wird wie bei der Gewinnung des Ytterbiums mit saurem Kaliumsulfat aufgeschlossen. Das gereinigte Gemenge von Ytterbin- und Scandinerde wird in die Nitrats übergeführt und durch Erhitzen derselben das unlösl. basische Scandiumsulfat abgeschieden, oder aus den Sulfaten das Scandium mit  $K_2SO_4$  als Doppelsalz gefällt. Die Lsg. des Doppelsalzes wird mit  $NH_3$  gefällt, der Niederschlag von Scandinerde ausgewaschen, in  $HNO_3$  gelöst, mit Oxalsäure gefällt und geglüht. — Gadolinit und Yttrötitanit von Arendal (Norwegen) enthalten weniger Sc als Euxenit. Cleve erhielt aus 4 kg Gadolinit 0,8 g Scandiumoxyd, aus 3 kg Yttrötitanit 1,2 g desselben.

Cleve (Bull. soc. chim. 31. 486) fand früher das AG. zu 45,12 (wahrscheinlich Y-haltig). Aus dem Sulfat bestimmte es Nilson zu 43,99 bis 44,07, im Mittel von vier Versuchen zu 44,02. Das von Mendelejeff vorausgesagte Ekabor ist mit dem Sc identisch.

**Scandiumoxyd**, Skandinerde,  $Sc_2O_3$ , 100 Thle. enthalten, 64,8 Sc und 35,2 O. Durch Glühen des Hydrats, Sulfats oder Nitrats erhaltenes weisses, lockeres, unschmelzbares Pulver. Beim Kochen mit konz.  $HNO_3$  oder  $HCl$  lösl.; die durch Oxalsäure gefällte Erde löst sich langsamer in diesen Säuren. Beim Abdampfen mit  $H_2SO_4$  bildet sich das Sulfat. Die Lsgn. zeigen keine Absorptionsstreifen im Spectrum und schmecken anfangs süsslich, dann zusammenziehend; SG. nach Cleve 3,8, nach Nilson und Pettersson 3,864, spez. Wärme für 0 bis  $100^\circ = 0,1530$  (Nilson und Pettersson). Die Erde und die Salze zeigen keine Flammenfärbung. Das Funkenspectrum des Chlorids zeigt nach Thalén (C. r. 91. 45) über 100 helle Linien, besonders die von den

Wellenlängen: 6304, 6079, 6037 (Orange), 5526 (Gelb), 5031 (Grün), 4415, 4400, 4374, 4325, 4320, 4314, 4249 (Indigo).

**Scandiumhydroxyd.** Wird aus den Lsgn. der Salze durch  $\text{NH}_3$  gefällt. Weisser, gelatinöser Niederschlag, welcher bei  $100^\circ$  getrocknet, stark einschrumpft und weisses Hydrat hinterlässt. Beim Glühen resultirt eine harte, porzellanartige Erde, die von konz.  $\text{HCl}$  und  $\text{HNO}_3$  leicht gelöst wird.

Aus den Salzlsgn. fallen  $\text{KOH}$  und  $\text{NH}_3$  einen weissen, voluminösen, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlösl. Niederschlag. Weinsäure verhindert die Fällung durch  $\text{NH}_3$  bei gewöhnlicher T., nicht beim Erhitzen.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  fällt einen voluminösen, weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels lösl. Niederschlag.  $\text{H}_2\text{S}$  fällt nicht, Schwefelammonium fällt weisses Hydroxyd. Natriumphosphat fällt weiss, voluminös. Oxalsäure gibt einen weissen, voluminösen Niederschlag, der allmählich kryst. wird.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  fällt Kaliumscandiumsulfat. Natriumthiosulfat fällt die Lsgn. beim Erhitzen aber nicht vollständig; ebenso Natriumacetat.

**Scandiumchlorid** kryst. aus syrupdicker Lsg. in strahligen, etwas hygroscopischen Nadeln, gibt beim Erhitzen weisses basisches Chlorid und  $\text{HCl}$ .

**Scandiumsulfat**  $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ . Durch Eindampfen der mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzten Lsg. des Nitrats bis zur Trockne. Weisse, opake Masse, SG. 2,579, spez. Wärme 0,1639 bei  $0^\circ$  bis  $100^\circ$  (Nilson). In  $\text{H}_2\text{O}$  llösl., schneller beim Erwärmen. Gibt über dem Bunsenbrenner fast alle  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ab. Beim Verdampfen der Lsg. im Wasserbad kryst. es in Säulen mit  $2(?)\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  kryst. aus der syrupdicken Lsg. des Sulfats in kleinen Prismen: llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , luftbeständig, verliert bei  $100^\circ$  4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Kaliumscandiumsulfat**  $3\text{K}_2\text{SO}_4, \text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$  kryst. aus einer Mischung von wässriger Lsg. des Scandiumsulfats [0,6 g  $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$  in 3 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst] und ges. Kaliumsulfatlsg. (8 ccm) beim Hineinhängen von Kaliumsulfatkrystallen. Kleine Säulen, oft warzenförmige Aggregate, verändern sich nicht an der Luft bei  $100^\circ$ , in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  langsam, beim Erwärmen llösl.; unlösl. in ges. Kaliumsulfatlsg.

$2\text{K}_2\text{SO}_4, \text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$  nach Cleve in Kaliumsulfat lösl.; existirt nach Nilson nicht.

**Natriumscandiumsulfat**  $3\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ , weisses, mikrokryst. Pulver (Cleve).

**Ammoniumscandiumsulfat**  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ , weisses, mikrokryst. Pulver (Cleve).

**Scandiumselenit**  $\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Durch Füllen einer Lsg. von neutralem Scandiumsulfat mit neutralem Natriumselenit. Voluminöser, amorpher, unlösl. Niederschlag (Nilson).

Ein Diselenit,  $\text{Sc}_2(\text{SeO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{SeO}_3$  erhält man durch Uebergiessen des obigen Salzes mit wässriger Lsg. von 3 Mol. seleniger Säure und Eindampfen. In  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., kalte  $\text{HCl}$  greift es nicht an, wohl aber warme.

Das von Cleve beschriebene Salz,  $3\text{Sc}_2\text{O}_3, 10\text{SeO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  hält Nilson für ein Gemisch von neutralem und saurem Salz.

**Scandiumnitrat.** Wird durch Eindampfen der salpetersauren Lsg.

der Erde in kleinen, feinen, zerfliesslichen Säulen erhalten. Schmilzt beim Erhitzen, wird dann teigig oder fest und liefert ein basisches, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Nitrat bei sehr starkem Erhitzen geht  $\text{HNO}_3$  fort und das Salz wird unlösl.

**Scandiumoxalat**  $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Durch Fälln einer Lsg. des Sulfats mit Oxalsäure erhalten. Voluminöser, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag. Schwerlösl. in reinem  $\text{H}_2\text{O}$ ; 1 Thl. Salz löst sich in 1080 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ , welches 0,96%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthält.

Gadepusch.

## Gallium.

Ga: AG. 69,9, W. 4, das Doppelatom ist sechswerthig.

Geschichtliches. Ga wurde 1875 von Lecoq de Boisbaudran in Zinkblende von Pierrefitte entdeckt, indem er in dem Funkenspectrum der Blende zwei violette Linien fand. Schon Mendelejeff (Spl. 8. 200; C. r. 81. 969; J. 1875. 207) hatte 1871 auf Grund seiner Betrachtungen über die periodische Abhängigkeit der Eigenschaften der Elemente von ihren AG. die Existenz eines Metalls wie des Ga vorausgesagt. Er nannte dasselbe Elkaaluminium und vermuthete das AG. 68, das SG. 5,8 (Lecoq de Boisbaudran, C. r. 81. 493 und 1100; J. 1875. 205; C. r. 82. 168. 1036 und 1098; 83. 611, 636, 663, 824 und 1044; J. 1876. 241; A. ch. [5]. 10. 100; C. r. 86. 756, 941, 1240; 93. 294, 329, 815; 94. 695, 1154, 1227, 1439, 1625; 95. 18. 157, 410, 503, 703, 1192, 1332; Lecoq de Boisbaudran und Jungfleisch. C. r. 86. 475, 577.)

Vorkommen. In Zinkblenden, namentlich in der schwarzen Blende von Bensberg am Rhein und der Grube Lüdritz, der gelben Blende von Asturien und der braunen Blende von Pierrefitte (Pyrenäen). Aus 430 kg der letzteren gewann man 0,65 bis 1 g Ga. Weniger Ga enthalten Tutia aus den Zinkhütten der Société de la Vieille-Montagne, Cadmia fornacum von Corphalie, sehr geringe Mengen gelbe Blende von Mandesse, braune aus Schweden und von Schwarzenberg in Sachsen und einige amerikanische Zinkblenden (B. Cornwall, Ch. Z. 1880. 443). Strahlige Blende und Zinkblech von Vieille-Montagne. Bleiglanz von Pierrefitte, Zinkspath von Sardinien und von Gard. Der Destillationsrückstand eines Zn von unbekannter Herkunft enthielt erhebliche Mengen von Ga (Delachanal und Mermet, B. 11. 91. Corresp.).

Gewinnung. Man löst die Blenden in Königswasser, HCl oder  $H_2SO_4$ , fällt aus der sauren Lsg. Cu, As, Pb, Cd, In, Tl, Hg, Ag, Bi, Sn, Sb, Au und Se durch Zn, filtr. und erh. das Filtr. mit überschüssigem Zn 6 bis 24 Stunden, oder so lange, bis eine filtr. Probe mit 0,2 Vol. kalkhaltigem Brunnenwasser versetzt, sich stark trübt. Nach Verdünnen der Lsg. mit 0,3 Vol. desselben Brunnenwassers, wird

der aus basischen Salzen bestehende Niederschlag vom Zn getrennt und filtr. Er enthält ausser Ga auch Al, basische Fe- und Zn-Salze,  $\text{SiO}_2$ , Co, Cr und Reste der im ersten Zinkniederschlage enthaltenen Metalle. Der Niederschlag wird in  $\text{HCl}$  gelöst, in die Lsg.  $\text{H}_2\text{S}$  geleitet, filtr.,  $\text{H}_2\text{S}$  verjagt und das Filtr. durch in kleinen Mengen zugesetztes  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gefällt. Die Fällung wird so lange fortgesetzt, wie der Niederschlag noch Galliumlinien im Funkenspectrum zeigt. Man löst alle Fällungen in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dampft ab, nimmt in  $\text{H}_2\text{O}$  auf, verd. stark und füllt durch Kochen das Ga als basisches Sulfat. Der heiss filtr. Niederschlag wird in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst, mit überschüssigem  $\text{KOH}$  versetzt, welches Eisenoxyd fällt, und durch anhaltendes Einleiten von  $\text{CO}_2$  in die alkalische Lsg. das Galliumoxyd gefällt. Letzteres löst man in wenig  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , versetzt mit schwach saurem Ammoniumacetat, leitet  $\text{H}_2\text{S}$  ein, wobei das Ga nicht gefällt wird, filtr. die essigsäure Lsg. und erh. zum Sieden. Das Ga wird hierbei zum grössten Theil gefällt. Durch wiederholtes Lösen in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Versetzen mit überschüssigem  $\text{KOH}$  und Elektrolysiren der alkalischen Lsg. wird das Ga metallisch abgeschieden. Hiernach erh. man das Metall mit chlorfreier  $\text{HNO}_3$  auf 60 bis 70° (Boisbaudran).

Boisbaudran und Jungfleisch (C. r. 86. 475) behandelten gepulverte und geröstete Blende von Bensberg mit nur so viel  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dass ein Theil des Zn als basisches Sulfat und mit ihm alles Ga ungelöst bleibt. Dieselben lösen nach Entfernung der Zinkvitriollsg. den ungelösten Antheil in überschüssiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , reduzieren Eisenoxyd durch Zn zu Oxydul und füllen die Lsg. in Antheilen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Die Niederschläge werden noch mehrere Male der fraktionirten Fällung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  unterworfen, dann in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gel., die freie Säure wird verjagt, die Lsg. mit viel  $\text{H}_2\text{O}$  gekocht, wobei sich etwas Titansäure ausscheidet, und in das Filtr.  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet. Das Filtr. versetzt man dann mit Ammoniumacetat und füllt das Zn mit dem Ga nochmals mit  $\text{H}_2\text{S}$ . Die Sulfide löst man in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und entfernt aus der Lsg. durch fraktionirte Fällung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  den grössten Theil des Zn. Hierauf wird der Niederschlag genau in der nöthigen Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst und durch  $\text{H}_2\text{S}$  noch etwas Cd, Pb, In, Zn u. s. w. entfernt. Die verd. Lsg. wird zum Sieden erh., der sich ausscheidende Niederschlag von basischem Galliumsulfat heiss filtr. und heiss ausgewaschen. Das basische Salz wird wie oben in  $\text{KOH}$  gelöst, aus der ganz schwach mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerten Lsg. fällt man den Rest des Fe und In mit  $\text{H}_2\text{S}$ , bildet durch Kochen des Filtr. mit einer grossen Menge  $\text{H}_2\text{O}$  das basische Salz und elektrolysirt (vergl. Schucht, Berg- und Hüttenmännische Zeitung 39. 121). Es wurden aus 4300 kg obiger Blende auf diese Weise 62 g rohes und 55 g reines Ga erhalten. Die Reinigung des flüssigen Metalls geschieht durch Erwärmen mit verd.  $\text{HCl}$  und verd. Kalilauge und mehrmaliges Umkrystallisiren.

Eigenschaften. Grauweisses, glänzendes, in Octaëdern oder breiten Tafeln kryst. Metall mit grünlichblauem Reflex, schmilzt bei 30,15° zur schön silberweissen Flüss. mit röthlichem Reflex und bleibt selbst bei 0° oft überschmolzen. Auch beim Reiben mit Pt oder einer Stahlnadel erstarrt es nicht, sofort jedoch beim Einbringen eines festen Stückchen Ga. Ein wiederholt von Ga zurückgeworfener

Lichtstrahl erscheint schön blaugrün. Hart, wird unter dem Hammer rasch spröde und bröcklig. Kleine Stücke haben beträchtliche Festigkeit, dünne Bleche lassen sich mehrmals biegen, ohne zu zerbrechen; gibt auf Papier einen bläulichgrauen Strich. SG. des festen Metalls bei 23 bis 24,5° gegen  $H_2O$  von derselben T. 5,935 bis 5,956, des geschmolzenen, noch nicht wieder erstarrten 6,069 bei 24,7°. Krystalle von Ga schwimmen auf dem flüssigen Metall. Spez. Wärme des Metalls nach Berthelot zwischen 23 und 12° 0,079, die des flüssigen Metalls zwischen 106 und 12,5° 0,0802. Die Atomwärme des festen Ga ist mithin 5,52. Schmelzwärme bei 13° 19,11 cal. Flüssiges Ga ist nach Regnault (C. r. 86. 1457) dem festen gegenüber elektronegativer. Das Flammenspectrum des Ga ist schwach und verschwindet rasch, das Funkspectrum zeigt zwei schöne violette Linien bei 4170 und 4031. Beide Linien sind (Liveing und Dewar, Proc. Roy. Soc. 28. 471) umgekehrt worden. An feuchter Luft wird Ga oberflächlich matt, bis zum Rothglühen erh. oxydirt es sich nur oberflächlich und verdampft noch nicht bei Weissglut. Reiner trockner O ist bis 260° ohne merkbare Wirkung, bei Rothglut erzeugt er eine dünne Oxydschicht. Das elektrolytisch hergestellte Metall dekrepitirt in heissem  $H_2O$  wahrscheinlich durch einen Gehalt an Alkalimetall; lösl. in HCl (festes Ga löst sich viel leichter als flüssiges), KOH und wässrigem  $NH_3$ , in warmer verd. und konz.  $HNO_3$  unter Bildung von Nitrat und Entwicklung rother Dämpfe. Cl greift es schon in der Kälte unter Wärmeentwicklung an, Br wirkt nicht so heftig, J erst beim Erwärmen. Bildet mit Al Legierungen.

AG. durch Umwandlung des Ga in Oxyd 69,698. durch Glühen von Galliumammoniumalaun 70,032 (Lecoq de Boisbaudran), nach Lothar Meyer und Seubert 69,9.

Ga nimmt nach AG. und SG. den Platz des Ekaaluminiums im System ein. Seine Eigenschaften stehen aber nicht durchweg zwischen Al und In. Es ist hart und spröde, leichter schmelzbar als In, das Oxyd scheidet sich bei fraktionirten Fällungen vor  $Al_2O_3$  und  $In_2O_3$  aus und ist in  $NH_3$  in beträchtlicher Menge lösl.

**Galliumoxyd**  $GaO$  (?) scheint beim Erhitzen des Oxyds im H-Strome zum Rothglühen als bläulichgraue gefrittete Masse zu entstehen und sich auch beim Glühen des Metalls im O-Strome zu bilden. Lösl. in  $HNO_3$ , ohne rothbraune Dämpfe zu entwickeln und ohne Gasentwicklung in verd.  $H_2SO_4$ . Letztere Lsg. entfärbt Chamäleonlsg. (Duprée, C. r. 74. 720).

**Galliumoxyd**  $Ga_2O_3$ , MG. 187,8; 100 Thle. enthalten 74,4 Ga und 25,6 O. Entsteht durch Erhitzen des Nitrats, nach Boisbaudran (Bl. [2] 29. 385) durch Oxydation des Ga mit  $HNO_3$ . Weisse, zerreibliche Masse, spez. Wärme 0,1062, nach starkem Glühen unlösl. in Säuren oder Kalilauge, wird beim Schmelzen mit KOH oder  $HKSO_4$  leicht angegriffen, durch H zu Oxydul, bei lebhaftem Rothglühen zu Ga reduziert.

**Galliumhydroxyd** wird aus Galliumsalzlsgn. durch Karbonate und Bikarbonate der Alkalien gefällt und ist im Ueberschuss des Fällungsmittels merklich lösl., leichter lösl. in  $NH_3$  und Ammoniumkarbonat, sehr llösl. in Kalilauge. Weinsäure hindert die Fällung des Hydroxyds.

Ga bildet farblose Salze (Gallisalze), welche sich vom Oxyd ableiten. Die neutralen verd. Lsgn. scheiden beim Erwärmen basische Salze aus, die beim Erkalten wieder in Lsg. gehen. Weder Zn noch Cd scheiden Ga ab. Bei längerer Einwirkung des Zn bildet sich ein basisches Zinksalz, welches das Ga als Oxyd oder basisches Salz fällt.  $\text{NH}_3$  fällt die Lsgn., der Niederschlag ist im Ueberschuss und bei Gegenwart von Ammoniumsalzen lösl. Durch überschüssige Essigsäure wird die ammoniakalische Lsg. gefällt. Ist ein Zinksalz zugegen, so wird fast alles Ga mit den ersten Antheilen des Zn durch  $\text{NH}_3$  gefällt.  $\text{KOH}$  erzeugt einen im Ueberschuss des Fällungsmittels lösl. Niederschlag (bei Gegenwart von Cd, Fe, In etc. halten deren gefällte Oxyde merkliche Spuren von Ga zurück); aus dieser Lsg. fällt  $\text{CO}_2$  Galliumoxyd.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  fällt in der Kälte und Wärme, kohlensaures Ammoniak verhält sich wie  $\text{NH}_3$ . Kohlensaurer Baryt fällt die Salze in der Kälte.  $\text{H}_2\text{S}$  und Schwefelammonium fallen Ga nicht, bei Gegenwart anderer Metalle wird aus ammoniakalischen und essigsauren Lsgn. neben dem fremden Metall auch Ga als Schwefelgallium oder Galliumoxyd gefällt: bei hinreichendem Zn wird Ga vollständig gefällt. Aus einer konz. Lsg. von Galliumchlorür in  $\text{NH}_3$ , welche Ammoniumtartrat enthält, fällt  $\text{NH}_3$  weisse Flocken. Essigsaures Ammoniak trübt die kalte neutrale Lsg. des Sulfats; die Lsg. klärt sich bei einem Ueberschuss des Acetats wieder, wird jedoch durch Kochen und Verdünnen derselben wieder gefällt. Ferrocyanium erzeugt einen in  $\text{HCl}$  unlösl. Niederschlag, bei einem Gehalte von  $\frac{1}{115000}$  Ga noch eine merkbare, bei einem Gehalte von  $\frac{1}{175000}$  Ga noch eine schwache Trübung. Durch Kupferhydroxyd, Cu und Kupferoxydul oder Schwefelarsen wird Ga als Oxyd gefällt. Man kann noch 0,17 mg Ga aus 1 l Flüss. abscheiden. Zn fällt saure Lsgn. nicht. Wird die Lsg. neutral, so wird  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  in weissen Flocken gefällt (sehr empfindliche Reaktion). Aus saurer Lsg. durch Zn gefällte Metalle reissen etwas Ga mit sich nieder.

**Galliumchlorür**  $\text{GaCl}_2$ . MG. 140,9; 100 Thle. enthalten 49,6 Ga, 50,4 Cl. Ga verbrennt beim Erwärmen im schwachen Cl-Strome mit fahler Flamme zu einer farblosen, stark lichtbrechenden, wenig flüchtigen Flüss., welche beim Erkalten erstarrt und weisse, durchsichtige Krystalle bildet. S.  $164^\circ$ , Sied. gegen  $535^\circ$ . Es hält sich monatelang flüssig (Ueberschmelzung). Erh. man die weissen Krystalle bis nahe zum S., so werden sie grau, sie schmelzen dann zu farbloser Flüss., die erstarrte Masse wird aber wieder grau.  $\text{H}_2\text{O}$  wirkt sehr heftig auf das Chlorür ein: an feuchter Luft zerfliesst es zu einem klaren Syrup unter Entwicklung eines Gases. Bei Zusatz von wenig  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht ein flockiger, grauschwarzer Körper, der  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt (Oxychlorür?), in verd. Säuren sich löst und Permanganat reduziert. An der Luft löst sich der graue Körper wieder in der Mutterlauge und nun fällt  $\text{NH}_3$ , daraus wohl weisses Hydroxyd. Beim Lösen von Ga in wenig konz.  $\text{HCl}$  entsteht Chlorür oder Oxychlorür, welches beim Verdünnen mit  $\text{H}_2\text{O}$  lebhaft H entwickelt (C. r. 95. 18). Dieser H riecht nach  $\text{H}_2\text{S}$  und wie der mit unreinem Zn entwickelte H.

**Galliumchlorid**  $\text{Ga}_2\text{Cl}_6$ ; MG. 352,8; 100 Thle. enthalten 39,7 Ga, 60,3 Cl. Entsteht beim Verbrennen von Ga im starken Cl-Strom und wird durch wiederholte Dest. in N gereinigt. Lange, weisse Nadeln,



die sich durch Sublimation reinigen lassen. S.  $75,5^{\circ}$ , Sied. gegen  $215$  bis  $220^{\circ}$ , neigt weniger zu Ueberschmelzung als das Chlorür. Geschmolzen absorbiert es Gase wie N und Cl, welche bei der Kryst. entweichen. Mit Cl färbt es sich dunkelgelb. D. nach Lecoq de Boisbaudran bei  $273^{\circ}$  11,9, bei  $357^{\circ}$  (in Hg-Dampf) 10,0, bei  $447^{\circ}$  in S-Dampf 7,8. Friedel fand dieselbe nach der Methode von V. Meyer im ersteren Falle = 8,5, im letzteren = 6,6. (Berechnung für  $\text{Ga}_2\text{Cl}_6 = 12,2$ , für  $\text{GaCl}_3 = 6,1$ ). Friedel und Krafts (C. r. 107. 306) fanden nach Dumas' Methode bei  $237$  bis  $273^{\circ}$  nahezu 12,2, bei  $307^{\circ}$  10,6; bei  $440^{\circ}$  7,8 (vergl. Nilson und Pettersson, C. r. 107. 527). Der Dampf dissoziiert also bei Tn. oberhalb des S. in 2 Mol.  $\text{GaCl}_3$ . SG. des geschmolzenen Chlorids bei  $80^{\circ}$  2,36 (auf  $\text{H}_2\text{O}$  von gleicher T. bezogen). Raucht an der Luft und zerfliesst zu dickem Syrup, welcher bei gelinder Wärme getrocknet, eine amorphe Masse bildet. Dieselbe zieht wieder  $\text{H}_2\text{O}$  an und bildet eine Gallerte, die in  $\text{H}_2\text{O}$  völlig lösl. ist und beim Stehen in geschlossenen Röhren octaëdrische Krystalle von wasserhaltigem basischem Chlorid,  $\text{Ga}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O} + 2(\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O})$  oder  $3\text{Ga}_2\text{Cl}_2\text{O}_2 + 14\text{H}_2\text{O} (\text{Ga}_2\text{Cl}_2\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O}?)$  ausscheidet. Diese Krystalle sind leicht lösl. in Kalilauge, langsam lösl. in HCl, nicht in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HNO}_3$ . Auch aus neutralen oder schwach sauren Lsgn. scheidet sich ein Oxychlorid als weisser Niederschlag aus. Die Lsgn. trüben sich stark beim Erhitzen, werden aber beim Erkalten wieder klar. Wasserhaltiges Chlorid entsteht auch beim Lösen von Ga in HCl oder Königswasser. Lecoq de Boisbaudran erhielt ein sehr flüchtiges Chlorid von anderer Krystallform, aber gleichem S., welches bei schnellem Erhitzen in das gewöhnliche Chlorid übergeht.

**Galliumbromide** entstehen ähnlich wie die Chloride und sind diesen sehr ähnlich.

**Galliumjodide.** Ga und J vereinigen sich unter Feuererscheinung zu gelblichen Krystallmassen, die weniger schmelzbar und flüchtig sind als die Chloride und Jodide.

**Galliumoxydulsulfat** aus Galliumoxydul und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; farblos, reduziert Permanganat.

**Galliumsulfat**  $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ , weisse, perlgänzende Lamellen oder Nadelsterne. In  $\text{H}_2\text{O}$  und Weingeist (60%) llösl., in Ae. unlösl. Die wässrige Lsg. zum Sieden erh. scheidet basisches Salz ab, welches sich beim Erkalten wieder löst. Essigsäure hindert die Abscheidung des basischen Salzes. Spez. Wärme 0,146. Beim Erhitzen des sauren Salzes entweicht  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , es entsteht ein wasserfreies, weisses, llösl. Salz, bei Rothglut bleibt  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  zurück.

**Galliumammoniumsulfat**, Galliumammoniumalaun,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3, 24\text{H}_2\text{O}$  aus neutralem Galliumsulfat und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Würfel und Octaëder. In kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  und schwachem Weingeist lösl., die wässrige Lsg. scheidet beim Erhitzen fast alles Ga aus, die konz. trübt sich nur und klärt sich beim Erkalten wieder.

**Galliumnitrat**  $\text{Ga}_2(\text{NO}_3)_6$ ; MG. 511,8; 100 Thle. enthalten 36,69  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , 63,31  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Die Lsg. von Ga in  $\text{HNO}_3$  gibt beim Verdampfen einen Syrup, der im Exsiccator zu einer zerfliesslichen weissen Masse erstarrt und beim Trocknen im Luftstrome (bei  $40^{\circ}$ ) wasserfrei wird. Schmilzt beim Erhitzen, zersetzt sich bei  $110^{\circ}$  und hinterlässt bei  $200^{\circ}$  reines Galliumoxyd (Dupré, C. r. 74. 720).

**Galliumaluminium.** Die Al-reichen Legirungen erhält man durch Zusammenschmelzen bei Rothglut. Glänzend, spröde und wenig fest. Sie zersetzen kaltes  $H_2O$ , rascher bei  $40^\circ$ , unter Entwicklung von H und Abscheidung von Thonerdeflocken, wobei alles Ga in Kugeln abgeschieden wird. Ga-reichere Legirungen erhält man durch Eintragen von Al in flüssiges Ga. Sie sind flüssig oder teigig, sehr glänzend, wenig oxydirbar an der Luft, zersetzen  $H_2O$  sehr lebhaft. Geringe Mengen eines Ga-Krystalls bewirken eine Kryst. des Ga (Lecoq de Boisbaudran, C. r. 86. 1240).

Gadepusch.

## Indium.

In; AG. 113,4; W. 4, das Doppelatom ist sechswerthig.

Geschichtliches. In wurde 1863 von Reich und Richter in Freiberg bei der spectroscopischen Untersuchung der Zinkblenden entdeckt. Der Name bezieht sich auf zwei charakteristische indigblaue Linien im Spectrum (J. pr. 89. 441; 90. 175; 93. 480).

Vorkommen. In findet sich nicht gediegen, meist als Schwefelverbindung in den Zinkblenden, z. B. in den Blenden von Freiberg, Schönfeld bei Schlaggenwald in Böhmen (Kachler), Breitenbrunn in Sachsen, dem sogen. Christophit (Winkler) und in dem aus diesen Blenden bereiteten Zn. Das aus Freiburger Erzen dargestellte Cd enthält auch ganz geringe Mengen In. Winkler (J. pr. 94. 1; 95. 414; 98. 344; 102. 273) fand im Zinkstaub nur 0,0131% In. Freiburger Zink enthält bis 0,1%, der Christophit 0,0062% In. In dem zinkischen Ofenrauche der Juliusütte bei Goslar fand Böttger (J. pr. 98. 26) 0,1%. Streng fand In (Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1865 Nr. 23) in Hüttenprodukten von Rammelsberger Erzen, Hoppe-Seyler (J. pr. 100. 881) im Wolfram einer Tübinger Sammlung und im Wolfram von Zinnwald. Nach A. und G. Denegri (B. 1878. 1249 Corr.) soll Galmei von Oneta (Bergamo) eine hinreichende Menge In enthalten, um das Mineral darauf zu verarbeiten. Nach Lockyer (Lond. R. Soc. Proc. 27. 279) ist In auch in der Sonnenatmosphäre enthalten.

Gewinnung. Man löst Freiburger Zn bis auf einen kleinen Rest in verd. HCl oder  $H_2SO_4$ , digerirt die Lsg. nach Aufhören der Gasentwicklung 24 bis 36 Stunden mit dem ungelösten Zn, wobei alles In neben Pb, Cu, Cd, Sn, As und Fe als Schlamm abgeschieden wird, wäscht letzteren mit  $H_2SO_4$ -haltigem  $H_2O$ , löst in  $HNO_3$ , versetzt mit  $H_2SO_4$  im Ueberschuss und verjagt durch Eindampfen die  $HNO_3$ . Beim Behandeln des Rückstandes mit  $H_2O$  lösen sich die Sulfate des In, Zn, Cd, Cu und Fe, nur das des Pb bleibt zurück. Der durch  $NH_3$  erhaltene Niederschlag, In und Fe enthaltend, wird nach dem Auswaschen in wenig HCl gelöst, zu der Lsg. ein Ueberschuss von saurem Natriumsulfit gesetzt und eine Zeit lang gekocht. Indiumsulfid scheidet sich hierbei als feinkryst. Pulver aus (Bayer, A. 158. 372). Nach Böttger (J. pr. 107. 39) behandelt man den Schlamm mit  $HNO_3$ , erh. dann

mit Ueberschuss von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , um die Metalle in die Sulfate zuzuführen, verd., filtr., leitet  $\text{H}_2\text{S}$  in die stark saure Lsg., erw. das Filtr. und fällt mit überschüssigen  $\text{NH}_3$  das In (Pb- und Fe-haltig) als Hydroxyd. Nach dem Auswaschen desselben mit  $\text{H}_2\text{O}$  löst man in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , fällt das In mit Zn, presst es zwischen Fliesspapier und schmilzt unter einer Decke von Cyankalium. Winkler (J. pr. 102. 276) übergiesst den indiumhaltigen Schlamm mit dem gleichen Gewicht konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , lässt einige Zeit stehen, glüht in einer Muffel und löst den Rückstand in  $\text{H}_2\text{O}$ . Man verfährt dann wie oben, um das Indiumhydroxyd zu fällen. Dasselbe löst man in  $\text{HCl}$  reduziert mit  $\text{SO}_2$  und fällt bei Luftabschluss durch kohlensauren Baryt reines Hydroxyd. Weselsky (J. pr. 94. 443) fällt das In aus der rohen Salzlsg. mit unterschwefligsaurem Natrium. Blende wird fein gemahlen und bei dunkler Rothglut geröstet. Die erhaltenen Sulfate werden mit  $\text{H}_2\text{O}$  ausgezogen und aus dieser Lsg. durch Zn unreines In gefällt. Stolba formt aus der gepulverten Blende mit Hülfe von gebranntem Gips ( $10^\circ$ ) Scheiben und röstet diese.

Eigenschaften. Weisses, in der Farbe dem Pt ähnliches, sehr weiches Metall, färbt stark ab, SG. 7,11 bis 7,28 bei  $20,4^\circ$  (Reich und Richter); 7,362 bis 7,420 bei  $16,8^\circ$  (Winkler). Linearer Ausdehnungskoeffizient bei  $40^\circ$  0,0000417, zwischen 0 und  $100^\circ$  im Mittel 0,0000459 (Fizeau, C. r. 68. 1125). Spez. Wärme nach Bunsen (P. A. 141. 1) 0,05695 zwischen 0 und  $100^\circ$ ; elektrischer Leitungswiderstand (S), bezogen auf Hg, wird durch die Formel  $S = 0,08903 (1 + 0,004744 t)$  ausgedrückt (Th. Erhard, P. A. [2] 14. 504). Das Spectrum ist durch zwei Linien ausgezeichnet, eine intensiv blaue ( $\text{In}\alpha$ ) jenseits F. bei 110 der Skala ( $\text{Na} = 50$ ), und eine schwächere violette ( $\text{In}\beta$ ) zwischen G und H bei 147 der Skala (Schrötter, J. pr. 95. 441). Wellenlängen der Linien 4510 und 4101 nach Thalén. Derselbe beobachtete noch eine schwächere Linie 4532; Clayden und Heycock (Phil. Mag. [5] 2. 387) beobachteten noch andere Linien im Orange (6193) und im Grün (5250). Die Linien 4101 und 4510 sind von Lockyer und Roberts und von Liveing und Dewar umgekehrt worden. S.  $176^\circ$ , lässt sich jedoch nicht in Glasgefässen destilliren (Winkler). Weniger flüchtig als Cd und Zn. Nach Ditte (C. r. 72. 858) bei Rothglut flüchtig. In der elektrischen Spannungsreihe steht In neben Cd und Zn, wo Zn das elektropositivere, In das elektronegativere Element ist; wird daher durch Zn und Cd aus seinen Lsgn. abgeschieden. Behält in feuchter und  $\text{CO}_2$ -haltiger Luft lange seinen Glanz, verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit violettem Lichte und bräunlichem Rauche zu Oxyd.  $\text{H}_2\text{O}$  wird selbst bei Siedhitze von In nicht zerlegt. Verbindet sich bei der Rothglut nahe liegender T. mit S und den Halogenen. Lösl. in verd.  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Entwicklung von H. Entwickelt mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erh.  $\text{SO}_2$ , mit  $\text{HNO}_3$  Stickoxyd. Durch Glühen mit Kohle oder im H-Strome werden die Oxyde zu Metall reduziert.

AG. nach Reich und Richter durch Glühen des Oxydes 113,3, bei Zersetzung von Natriumgoldchlorid durch In 113,46. Winkler fand 113,58 und 113,43 und durch Füllen von neutralem Natriumgoldchlorid mit In 113,31, nach Bunsen 113,76. Dies AG. weist dem In seinen Platz neben dem Al an, das SG. des dampfförmigen Indium-

chlorid führt indess zu der Formel  $\text{InCl}_3$  und man nimmt daher In als dreiwertig an. Die aus dem Avogadro'schen Gesetz gezogenen Folgerungen scheinen hier den aus dem Gesetz der spez. Wärmen sich ergebenden zu widersprechen. Der Widerspruch löst sich aber durch die Annahme, dass das Mol.  $\text{In}_2\text{Cl}_6$  bei hoher T. in  $2\text{InCl}_3$  zerfällt.

**Indiumoxydul**  $\text{InO}$ ; MG. 129,4; 100 Thle. enthalten 87,65 In, 12,35 O. Entsteht durch Erh. von Indiumoxyd im H-Strome auf ca.  $300^\circ$ . Leichtes, lockeres, schwarzes Pulver, welches, trocken an die Luft gebracht, sehr pyrophorisch ist; gibt mit konz.  $\text{HNO}_3$  unter Entwicklung von Stickoxyd Indiumoxydnitrat; verd. Säuren lösen es allmählich.

**Indiumoxyd**  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; MG. 274,8; 100 Thle. enthalten 82,53 In, 17,47 O. Entsteht durch Erh. von In an der Luft weit über seinen S. hinaus, beim Glühen von Hydroxyd, Nitrat oder Karbonat. Dichtes, honiggelbes (vielleicht weisses) Pulver, bei einem Eisengehalt dunkler gefärbt. Beim Erhitzen dunkler werdend, in der Glühhitze rothbraun. Bei Weissglut nicht flüchtig und unschmelzbar. SG. 7,179 (Nilson und Pettersson, B. 13. 1459), spez. Wärme 0,0807, langsam lösl. in kalten, leicht in heissen Säuren, wird durch Na leicht, durch Kohle viel schwerer reduziert. In H beginnt bei 190 bis  $200^\circ$  die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}$ , bei  $300^\circ$  wird es zu  $\text{InO}$  reduziert, bei höherer T. zu In.

**Indiumhydroxyd**, Indiumoxydhydrat  $\text{In}_2(\text{OH})_6$ . Durch Füllen von Indiumsalz mit  $\text{NH}_3$ . Weisser, voluminöser, gallertartiger Niederschlag. An der Luft getrocknet hornartig durchscheinend. Heiss gefällt ist es dicht und bildet nach dem Glühen erbsengelbes Oxyd. Lösl. in KOH und NaOH, nicht in  $\text{NH}_3$ . Das Hydrat ist eine starke Base und bildet mit den meisten Säuren Salze.

Erh. man Indiumoxyd im H-Strome auf 190 bis  $200^\circ$ , so resultirt ein grünes Oxyduloxyd  $\text{In}_7\text{O}_9$  ( $3\text{InO}$ ,  $2\text{In}_2\text{O}_3$ ): bei  $230^\circ$  entsteht ein graues Oxyduloxyd  $\text{In}_4\text{O}_5$  ( $2\text{InO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ). Beide Oxyde sind pyrophorisch und gehen leicht in gelbes Oxyd über.

Die Indiumverbindungen färben die Flamme blauviolett. Vor dem Löthrohr auf Kohle mit Soda erh., geben die Verbindungen weisse Metallkügelchen, welche in der Oxydationsflamme einen gelben Beschlag liefern. KOH und NaOH geben einen weissen, voluminösen Niederschlag von Indiumhydroxyd, im Ueberschuss lösl. Kochen der Lsg. oder Zusatz von Salmiak befördert die Abscheidung.  $\text{NH}_3$  fällt Hydroxyd, unlösl. im Ueberschuss. Weinsäure hindert die Fällung durch  $\text{NH}_3$ . KOH und NaOH. Kohlensaure Alkalien fällen Indiumkarbonat gallertartig, lösl. in kohlensaurem Ammoniak, beim Kochen aus der Lsg. wieder abscheidbar. Natriumphosphat fällt weisses Phosphat, oxalsaure Alkalien in konz. Lsgn. kryst. Oxalat. Durch Natriumacetat wird aus der Sulfatlsg. basisch Sulfat gefällt. Natriumthiosulfat fällt aus neutraler Lsg. beim Kochen ein Gemenge von S und Sulfit, welches sich rasch oxydirt.  $\text{BaCO}_3$  fällt aus Indiumsalzlsgn. basisches Salz (Unterschied von Zinkoxyd-, Manganoxydul-, Kobaltoxydul-, Nickeloxydul- und Eisenoxydulsalzen). Gegen  $\text{H}_2\text{S}$  verhält sich In wie Zn, aus essigsaurer Lsg. gelber Niederschlag. Aus einer Weinsäure enthaltenden Lsg. fällt Schwefelammonium einen weissen Niederschlag, wahrscheinlich Indiumhydrosulfid. Derselbe wird mit Essigsäure behandelt gelb. In heissem, gelbem Schwefelammonium lösl., beim Er-

kalten sich wieder abscheidend. Schwefelkalium fällt aus sauren Lsgn. auch gelbes Sulfid, welches im Ueberschuss lösl. ist. Ferrocyankalium fällt weiss, Cyankalium fällt weisses, im Ueberschuss lösl. Cyanid. Diese Lsg. scheidet beim Kochen Indiumoxydhydrat ab.

**Indiummonochlorid**  $\text{InCl}$ ; MG. 299,8; 100 Thle. enthalten 76,2 In, 23,8 Cl. Entsteht aus dem Dichlorid durch Einwirken von metallischem In (Nilson und Pettersson, B. 691 c. 1888; C. r. 107. 500). In der Hitze blutrothe Flüss., erstarrt zu einer röthlichen, hämatitähnlichen Masse, bildet mit  $\text{H}_2\text{O}$  Trichlorid und In. D. 5,5 bis 5,3 bei 1100 bis  $1400^\circ$  (theor. 5,14).

**Indiumdichlorid**  $\text{InCl}_2$ ; MG. 368,8; 100 Thle. enthalten 61,5 In, 38,5 Cl. Entsteht durch Erh. von In im  $\text{HCl}$ -Strome. Bernstein gelbe Flüss., erstarrt zu einer weissen, kryst. Masse, bildet mit  $\text{H}_2\text{O}$  Trichlorid und In. D. 7,67 bei  $958^\circ$ , 6,54 bei  $1167^\circ$  und 6,43 zwischen 1300 und  $1400^\circ$  (theor. 6,36).

**Indiumtrichlorid**  $\text{In}_2\text{Cl}_6$ ; MG. 439,8; 100 Thle. enthalten 51,6 In, 48,4 Cl. Entsteht beim Verbrennen von In oder beim Glühen eines Gemenges von Indiumoxyd mit Kohle und bei gelindem Glühen des Dichlorids im  $\text{Cl}$ -Strome. Weisse, über  $440^\circ$  flüchtige, an der Luft zerfliessliche Blättchen. In  $\text{H}_2\text{O}$  unter Zischen lösl. Auf dem Wasserbade unzersetzt verdampfbar, zersetzt sich bei höherer T. in unlösl. basisches Chlorid. D. nach V. und C. Meyer (B. 1879. 612) bei Hellrothglühhitze 7,87; bei höherer T. dissoziiert es. Bildet mit  $\text{KCl}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  die Doppelsalze  $6\text{KCl}, 2\text{In}_2\text{Cl}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$  und  $4\text{NH}_4\text{Cl}, 2\text{In}_2\text{Cl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Mit Lithium- und Platinchlorid bildet es auch Doppelsalze.

**Indiumbromid**  $\text{In}_2\text{Br}_3$  entsteht aus In bei mässigem Erwärmen in einem mit Br beladenen  $\text{CO}_2$ -Strom; weisse, leicht lösl. Blättchen.  $\text{In}_2\text{O}_3$  scheint in Br-Dampf ein weisses, amorphes, nicht flüchtiges Oxybromid zu bilden.

**Indiumjodid**  $\text{In}_2\text{J}_6$  entsteht unter starker Wärmeentwicklung bei schwachem Erwärmen von In mit J; gelb, kryst., schmilzt leicht zu braunrother Flüss. (R. Meyer).

**Indiumsulfid**  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Durch Glühen von In oder  $\text{In}_2\text{O}_3$  mit S. Durch Glühen eines Gemenges von In, S und Soda, durch Trocknen von Indiumsulfhydrat. Braunes, unschmelzbares Pulver oder gelbe, glänzende Blättchen mit einem Stich in's Grünliche. nicht flüchtig, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ . verbrennt an der Luft zu  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

**Indiumsulfhydrat** wird aus neutralen oder schwach sauren, auch aus stark sauren, essigsauren Lsgn. der Indiumsalze durch  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt; gelb. wenig lösl. in siedender Ammoniumsulfhydratlsg., auch in Schwefelkalium und Schwefelnatrium.

**Schwefelwasserstoff-Schwefelindium** wird aus neutraler Indiumsalzlsg. durch gelbes Ammoniumsulfhydrat oder Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium gefällt, scheidet sich aus der Lsg. von Schwefelindium in Ammoniumsulfhydratlsg. aus; weiss, voluminös, gibt beim Trocknen Sulfid und  $\text{H}_2\text{S}$ . wird durch Säuren ebenso zersetzt, die dann auch das Sulfid lösen. Lösl. in gelbem Ammonium-, nicht in Kaliumsulfhydrat.

**Kaliumindiumsulfid**  $\text{K}_2\text{In}_2\text{S}_4$  entsteht beim Glühen von 1 Thl. Indiumoxyd mit 6 Thln. Pottasche und 6 Thln. S und Auslaugen der Schmelze mit  $\text{H}_2\text{O}$ . Hyacinthrothe. glänzende, quadratische Blättchen,

oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft (Schneider, J. pr. [2] 9. 209; 10. 55; P. A. 151. 437; 153. 538).

**Natriumindiumsulfid**  $\text{Na}_3\text{In}_2\text{S}_4$  entsteht beim Schmelzen von 1 Thl. Indiumoxyd mit 6 Thln. Soda und 6 Thln. S. Der wässrige Auszug gibt nach einiger Zeit einen flockigen Niederschlag, der, im Wasserbad getrocknet,  $2\text{H}_2\text{O}$  enthält, welche bei höherer T. entweichen (Schneider).

**Silberindiumsulfid**  $\text{Ag}_3\text{In}_2\text{S}_4$ , durch Behandeln des entsprechenden Kaliumsalzes mit  $\text{AgNO}_3$  erhalten (Schneider).

**Indiumsulfid**  $\text{In}_2(\text{SO}_3)_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{In}_2(\text{SO}_3)_3$ ,  $\text{In}_2(\text{OH})_6 + 5\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Kochen der Lsg. eines Indiumsalzes mit saurem Natriumsulfid. Weisses, kryst., in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. Pulver, lösl. in  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , scheidet sich beim Kochen der Lsg. allmählich wieder aus. Starke Säuren lösen es unter Abgabe von  $\text{SO}_2$ . Verliert bei  $100^\circ$   $3\text{H}_2\text{O}$ , bei  $280^\circ$  entweicht  $\text{SO}_2$  und bei Rothglut bleibt ein Metall enthaltendes Oxyd zurück. Das Salz eignet sich zur quantitativen Bestimmung des In (Bayer, A. 158. 372).

**Indiumsulfat**  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$  entsteht beim Lösen von In in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Eindampfen bis zur Trockne und Glühen. Weisses, sehr hygroskopisches, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Pulver, gibt bei stärkerem Erhitzen unlösl. basisches Sulfat. Die Lsg. des neutralen Sulfats liefert beim Eindampfen auf dem Wasserbade und Erhitzen auf  $100^\circ$  ein gummiartiges Salz mit  $9\text{H}_2\text{O}$ . Durch Verdunsten im Exsiccator erhielt R. Meyer ein kryst., zerfliessliches, saures Salz  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ .

**Indiumkaliumsulfat**  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Verdampfen der gemischten Lsgn. Warzenförmige Krystalle (Rössler, J. pr. [2] 7. 14). Das Natriumsalz wird analog erhalten.

**$2\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ .** Weisses, kryst., in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. Pulver. Lösl. in  $\text{HCl}$ .

**Indiumammoniumsulfat**, Indium ammoniumalaun  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 + 24\text{H}_2\text{O}$ . Beim Verdampfen der wässrigen Lsg. in regul. Octaëdern erhalten, schmilzt bei  $36^\circ$  unter Abscheidung von wasserfreiem Salz. Löst sich bei  $16^\circ$  in 0,5 Thln., bei  $30^\circ$  in 0,25 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ . Aus der konz. heissen Alaunlsg. kryst. bei  $36^\circ$  ein Doppelsalz mit  $8\text{H}_2\text{O}$  (Rössler l. c.).

**Indiumnitrat**  $\text{In}_2(\text{NO}_3)_6 + 9\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Lösen von In in  $\text{HNO}_3$ . Zerfliessliche, in Alk. llösl. Lamellen, aus saurer Lsg. kryst. büschelförmig gruppirte lange Säulen, die über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet  $9\text{H}_2\text{O}$ , bei  $100^\circ$   $3\text{H}_2\text{O}$  enthalten  $\text{In}_2(\text{NO}_3)_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Beim Glühen basisches Salz, dann Indiumoxyd hinterlassend.

**Indiumkarbonat**, durch Fällern von wässrigen Indiumsalzen mit kohlen sauren Alkalien erhalten. Weisses, kryst. Pulver, in überschüssigem Ammoniumkarbonat lösl., durch Kochen aus der Lsg. wieder fällbar. In bedeckt sich an der Luft sehr langsam mit einer dünnen, weissen Haut von Karbonat.

**Indiumphosphat** wird aus Indiumsalzlsg. durch Natriumphosphat weiss, voluminös gefällt.

**Indiumacetat** entsteht beim Lösen des kalt gefällten Hydroxyds in Eisessig. Bildet sehr leicht seidenglänzende Krystalle, die aus Eisessig, nicht aus heissem  $\text{H}_2\text{O}$  umkrystallisirt werden können.

**Indium-Galliumlegirungen** sind von Lecoq de Boisbaudran (C. r.

100. 701) untersucht worden.  $\text{In}_2\text{Ga}$  ist weiss, körnig, mit dem Messer schneidbar. Wird bei  $46^\circ$  weich und beginnt bei  $56^\circ$  zu schmelzen, ist bei  $63^\circ$  eine weiche Paste und bei  $75$  bis  $80^\circ$  völlig geschmolzen.

$\text{InGa}$  ist weiss, weniger dicht, bei  $16^\circ$  hart, beginnt bei  $16,5^\circ$  zu schmelzen, bei  $35^\circ$  halbweich; crèmeartig bei  $45^\circ$ , bei  $60$  bis  $80^\circ$  zähflüssig.

$\text{InGa}_2$  ist weiss, teigig, erhärtet beim Berühren mit Ga.

$\text{InGa}_4$  ziemlich weiss, hart und bläulich werdend bei Berührung mit Ga, beginnt bei  $16,9^\circ$  zu schmelzen, ist bei  $50^\circ$  völlig geschmolzen.

Gadebusch.



## Mangan.

Mn; AG. 54,8; W. 2, 4, vielleicht auch 6 u. 8.

Geschichtliches. Manganerze wurden bereits von den Alten in der Glasfabrikation benutzt (Plinius). Gahn oder John stellte 1807 (Gehlen, Journ. Chem. Phys. 3. 452) zuerst das Metall dar, nachdem schon Scheele (Crell. N. Entd. 1. 112, 140) und Bergmann (Opusc. 2. 201) 1774 die Verschiedenheit des in den Manganerzen enthaltenen Metalls von Fe, mit dem es bis dahin für identisch galt, ausgesprochen hatten. Der Name Manganes oder Mangan stammt von Buttmann (1808) und wurde durch Klaproth allgemein gebräuchlich. Näheres in Kopp, Gesch. d. Chem. 4. 82 (Braunschweig 1845).

Vorkommen. Niemals frei, in Form von Verbindungen sehr verbreitet, ein konstanter Begleiter des Fe in seinen Erzen; Manganerze sind: Pyrolusit oder Braunstein ( $\text{MnO}_2$ ), Braunit ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ), Manganit oder hydratisches Manganoxyd [ $\text{Mn}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ ], Hausmannit ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), Manganspath ( $\text{MnCO}_3$ ), letzterer rein oder in isomorpher Mischung mit  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{FeCO}_3$ . Ferner ist Mn in folgenden Mineralien enthalten: im Manganglanz und Hauerit mit S verbunden, im Reddingit als Phosphat, im Mangankiesel, Rhodanit und Paysbergit als Silikat und in zahlreichen nach der allgemeinen Formel  $\text{MMnO}_3$  zusammengesetzten Mineralien, die als Salze einer manganigen Säure  $\text{H}_2\text{MnO}_3$  betrachtet werden können ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Cu}$ ). Endlich findet es sich als Sulfat und Arseniat im Mineralreiche und in Form von  $\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2$  in einigen Mineralwässern. So enthält das Wasser von Excelsior Springs in der Nähe von Kansas in 1000000 Thln. 9,4 Thl.  $\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2$ , gerechnet als  $\text{Mn}(\text{CO}_3)$ . Es kommt in Spuren in fast allen Brunnenwässern (Buchanan, L. R. Soc. Proc. 24. 593; J. 1876. 1294), im Meerwasser (Forchhammer, Edinb. Soc. Proc. 2. Nr. 38. 303; J. 1850. 621), den Pflanzen und daher auch in vielen thierischen Sekreten, Flüss. und Organen vor (Cottureau, J. 1849. 530; Burin de Buisson, J. 1852. 377; Pollacci, Naturforscher 4. 122; Horsford, J. 1851. 602; Béchamp, C. r. 49. 895; Campani, B. 5. 287) und wurde spectroscopisch in der Sonnenatmosphäre nachgewiesen (Cornu, C. r. 86. 315, 530).

**Darstellung.** 1. Ein inniges Gemisch von  $\text{MnO}_2$  mit Kohle, durch wiederholtes Glühen von  $\text{MnO}_2$  mit Oel erhalten, wird mit Oel zu Kugeln geformt und diese werden zwischen Kohlepulver erst zur Rothglut, dann im Windofen möglichst hoch erh. Das regulinische Rohmetall wird durch Umschmelzen mit  $\text{MnCO}_3$  und Borax von C und Si befreit (John l. c.). Deville (A. ch. [3] 46. 182) verwendet  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  und Zuckerkohle und erh. im Kalktiegel auf Weissglut (vergl. Valenciennes, C. r. 70. 607; J. 1870. 331; Mason u. Parkes, B. 4. 534; Longhlin, Ch. N. 25. 139; J. 1872. 242). Tamm (Ch. N. 26. 111; J. 1872. 965) reduziert bei Weissglut in mit einem Graphit-Lehmgemenge ausgekleideten Graphittiegel  $\text{MnO}_2$  bei Gegenwart eines Flussmittels, bestehend aus 20 Thln. bleifreiem Flaschenglaspulver, 7 Thln.  $\text{CaO}$ , 7 Thln.  $\text{CaF}_2$ , wovon 6 Thle. für je 1 Thl. Kienruss und 11 Thle.  $\text{MnO}_2$  verwendet werden. Der neben Mn entstehende „grüne Fluss“ gibt, mit  $\text{MnO}_2$  und Kienruss — 7:10:1 — und etwas Oel gemengt, erst mässig, dann heftig in dem mit Holz bedeckten Graphittiegel geglüht, abermals Mn (4 Thle.) und grüne Schlacke, die unter Zusatz des obigen Flussmittels immer wieder verwendet wird. Das Rohmangan mit ca. 1% Si und 1% C besitzt dem Gusseisen analoge Eigenschaften („Gussmangan“). Durch Umschmelzen mit  $\text{MnCO}_3$  im mit Holz bedeckten Tiegel erhält man daraus ein Metall mit 99,91% Mn.

2.  $\text{MnCl}_2$  wird in konz. Lsg. in der Wärme elektrolysiert (Bunsen, P. A. 91. 619).

3.  $\text{MnF}_2$  oder  $\text{MnCl}_2 + \text{CaF}_2$  oder  $\text{MnCl}_2$  allein wird mit Na geglüht (Brunner, P. A. 101. 264; Frémy, C. r. 44. 632, J. 1857. 201; Bullock, Ch. N. 60. 20) oder es wird nach Glatzel (B. 22. 2857) 1 Thl.  $\text{MnCl}_2$  mit 2 Thl. KCl zusammengeschmolzen und in die flüss. Masse 0,15 Thle. Mg in Stücken allmählich eingetragen. Ausbeute 0,2 bis 0,25 Thle. Mn.

4. Möglichst konz. Lsg. von  $\text{MnCl}_2$  gibt mit Natriumamalgam Manganamalgam (Giles, Phil. Mag. [4] 24. 328; J. 1862. 154; Roussin, J. pharm. [4] 3. 413; Moissan, C. r. 88. 181). Ueber die Abscheidung von metallischem Mn aus neutralen Lsgn. von Manganosalzen liegen widersprechende Angaben vor bezüglich des Mg, Zn und Al. Nach Manck (Ueber d. Verh. d. Mg und Al gegen Salzlsgn., Göttingen, 1862) wird Mn durch Mg aus neutraler Lsg. von  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  oder  $\text{MnCl}_2$  leicht, durch Al selbst beim Erwärmen nur wenig gefällt. Nach Phipson scheidet Mg aus Manganoxydulsalzlsgn. Mn regulinisch ab (J. 1864. 192). Poumarède (C. r. 22. 949) behauptet dasselbe vom Zn. Allem dem stehen die gegentheiligen Beobachtungen von Roussin (J. 1866. 170), Comaille (C. r. 63. 556; J. 1866. 171), Kern (Ch. N. 33. 236) entgegen.

Von Si, welches in Rohmangan bis ca. 7% enthalten sein kann, wird es durch Umschmelzen mit 2 Thln.  $\text{NaCl}$ , das 1%  $\text{KClO}_3$  enthält, befreit. (Vergl. Bendix in A. W. Hofmann's Bericht über d. Entw. der chem. Ind., Braunschweig 1875. I. 842; Diehl, Chem. Ind. 1885. 318).

**Eigenschaften.** Mn hat das Aussehen des Gusseisens, ist nach Deville etwas röthlich, lässt sich feilen, zerspringt jedoch unter dem Hammer, sehr politurfähig; SG. = 7,138 bis 7,206 (Brunner), 7,072 bis 7,231 (Bullock),  $\text{SG}_{22}^{22} = 7,3921$  (Glatzel), übrigens je nach der

**Darstellung** zwischen 6,85 und 7,99 schwankend (Berthier, A. ch. 20. 187; Bergmann, Opusc. 2. 201; John). Das Brunner'sche Mn ist härter als Glas und Stahl. Spez. Wärme 0,1217, Atomwärme (für Mn = 55) 6,69 (Kopp, A. Suppl. 3. 290; J. 1864. 49 nach Regnault). S. höher als bei Fe (Deville 1836), 1900° (v. d. Weyde, nach Carnelley, B. 1879. 441). Mn-Dampf gibt ein cannelirtes Absorptionsspectrum mit kontinuierlichen Absorptionen in Blau und Roth (Lokyer und Roberts, L. R. Soc. Proc. 23. 344; J. 1875. 124). Das mittelst Lsg. von  $\text{MnCl}_2$  oder zwischen Manganelektroden erzeugte Funkenspectrum zeigt nach Thalén eine Anzahl markanter Linien in Orange, Blau und Violett mit folgenden Wellenlängen: 6521, 6016, 6013, 4823, 4783, 4765, 4762, 4753, 4235, 4027. Das von Simmler (P. A. 115. 242) entdeckte, von Watts genau studirte (Phil. Mag. [4] 45. 81) Bandenspectrum der Flamme des Bessemerprozesses gehört einem Manganoxyde an. Gladstone (J. 1869. 172; vergl. 1868. 118) leitet aus der Lichtbrechung der Mn-Verbindungen für Mn das spezifische Brechungsvermögen 0,222 (oder 0,476?) ab und das Refraktionsäquivalent 12,2 (in Permanganaten 26,2?). Mn ist schwach magnetisch (Faraday, Phil. Trans. 1846. 41; P. A. 70. 24), nicht magnetisch nach Glatzel (l. c.).

AG. Nach der Berechnung von Meyer und Seubert fand Turner (Phil. Mag. [2] 4. 22; P. A. 14. 211) durch Bestimmung des Cl in trockenem  $\text{MnCl}_2$  54,81, durch Wägung von  $\text{MnCO}_3$  und Ermittlung seines Gehaltes an  $\text{CO}_2$  55,92, durch Ueberführung von MnO in  $\text{MnSO}_4$  55,82; Berzelius (P. A. 8. 185) erhielt durch Ueberführung von Metall in  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  56,51, durch Bestimmung des Cl in  $\text{MnCl}_2$  (P. A. 8. 74; J. 9. 136) 54,98; Arfvedsohn (Schw. 42. 202) ebenso 55,87, Hauser (A. W. 25. 133) bei Ueberführung von MnO durch Glühen an der Luft in  $\text{Mn}_2\text{O}_4$  54,89, derselbe (Ch. C. 1857. 897; A. W. 25. 122) durch Reduktion von  $\text{MnSO}_4$  zu MnS mittelst H 54,78, Dumas (A. 113. 25) durch Bestimmung des Cl in  $\text{MnCl}_2$  54,85; Rawack (A. 113. 77; P. A. 107. 605, 616) durch Reduktion von  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  in H und Wägen des  $\text{H}_2\text{O}$  53,89; Schneider (A. 113. 79, P. A. 107. 605) durch Analyse des  $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  aus der gefundenen  $\text{CO}_2$  54,18, aus dem gefundenen  $\text{H}_2\text{O}$  53,38, aus der Differenz zwischen Substanz,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  54,02; Dewar und Scott (L. R. Soc. Proc. 35. 44; Ch. N. 47. 98) durch Analyse des  $\text{AgMnO}_4$  55,038 für O = 16; Marignac (Arch. ph. nat. [3] 10. 5, 193) durch Ueberführung von MnO in  $\text{MnSO}_4$  55,07; Meyer und Seubert adoptiren 54,8 (für H = 1).

Mn ist leicht oxydirbar, läuft an der Luft gelb und violett an, zerfällt nach längerer Zeit zu dunklem Pulver, zersetzt  $\text{H}_2\text{O}$  je nach seiner Gewinnungsart mehr oder weniger leicht, das elektrolytisch abgeschiedene stürmisch schon bei gewöhnlicher T., das Deville'sche langsam, bei 100° rascher, das Brunner'sche bei gewöhnlicher T. kaum. Es verbindet sich leicht direkt mit Cl, Br, S, P, auch mit B, Si, C, löst sich leicht in verd. Säuren, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur in der Wärme unter Entwicklung von  $\text{SO}_2$ . Nach Bullock ist das mittelst Na aus  $\text{MnCl}_2$  dargestellte Mn nicht veränderlicher als Fe. Das aus dem Amalgam durch Dest. im Vakuum dargestellte Metall, in einem Strome von CO auf 400° erh., erglüht von einem Punkte aus und brennt von da ab

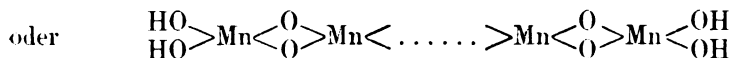
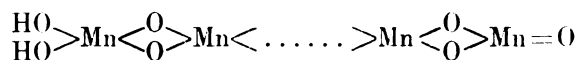
ohne äussere Wärmezufuhr im CO weiter. Dabei steigt die T. bis auf Weissglut und entsteht MnO und C. Mit derselben Leichtigkeit brennt das Mn in CO<sub>2</sub> (Guntz, C. r. 114. 115).

Erkennung. Mn in seinen Verbindungen wird erkannt: an der amethystfarbigen Borax- oder Phosphorsalzperle in der Oxydationsflamme, die in der Reduktionsflamme entfärbt wird, an der grünen, Alkalimanganat enthaltenden Schmelze bei Erhitzen mit Soda und Salpeter oder KClO<sub>3</sub>, an der violettrothen Färbung (HMnO<sub>4</sub>) beim Erhitzen mit konz. HNO<sub>3</sub> und PbO<sub>2</sub>, an der fleischfarbigen, in verd. Säuren lösl. Fällung auf Zusatz von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S zu neutralen Lsgn. der Mn-Salze (hydratisches MnS).

Anwendungen des Mangans. Metallisches Mn wird nur in Form seiner Legierungen technisch verwendet. Die Manganbronzen zeichnen sich bei grosser Dehnbarkeit und schönem Glanze durch ihre grosse Festigkeit aus. Ferromangan (siehe dieses bei Fe) spielt eine grosse Rolle in der Erzeugung von Bessemerstahl.

## Mangan und Sauerstoff.

Die Oxyde des Mn sind sehr zahlreich. Nach ansteigendem Gehalte am O geordnet, kennt man im H<sub>2</sub>O-freien Zustande (nur zum Theile mit Sicherheit): MnO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, Mn<sub>5</sub>O<sub>10</sub>, Mn<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, MnO<sub>2</sub>, MnO<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, MnO<sub>4</sub>. Von diesen ist nur MnO, das Manganoxydul, ein ausgesprochenes Basenanhydrid. MnO<sub>2</sub> ist bereits ein säurebildendes Oxyd. Als MnO<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O oder O = Mn(OH)<sub>2</sub> bildet es die zweibasische, manganige Säure, die man metamanganige Säure nennen könnte. Von ihr ist eine Reihe von Salzen bekannt (siehe Manganite). Franke (J. pr. [2] 36. 166 und 451) nimmt auch eine vierbasische, manganige Säure H<sub>4</sub>MnO<sub>4</sub> — man könnte sie orthomanganige Säure nennen — an. Die Untersuchungen von Franke, Gorgeu, Risler, Rousseau u. A. haben ergeben, dass viele Manganite auf polymanganige Säuren vom Typus n(MnO<sub>2</sub>).H<sub>2</sub>O oder n(MnO<sub>2</sub>).2H<sub>2</sub>O zurückzuführen sind, in Strukturformeln:



Schliesst man sich dieser Anschauung an, so erscheinen im Einklange mit ihrem sonstigen Verhalten jene Oxyde des Mn, die ihrem O-Gehalte nach zwischen MnO<sub>2</sub> und MnO stehen, als manganigsaures oder polymanganigsaures Mn. Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, gewöhnlich als Manganoxyduloxyd bezeichnet, ist dann Dimanganoorthomanganit Mn<O>Mn<O>Mn. In der That wird es von Säuren in MnO<sub>2</sub> und 2MnO zerlegt, welches letzteres sich unter den Reaktionsprodukten als Manganosalz vorfindet.

$\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Manganoxyd oder Manganesquioxid, wird von Franke als Mangano(meta)manganit  $\text{Mn} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ < \end{smallmatrix} \text{Mn} = \text{O}$  aufgefasst. Durch die Wirkung verd. starker Säuren wird in Uebereinstimmung mit dieser Auffassung  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  in 1 Mol. eines Manganosalzes und 1 Mol.  $\text{MnO}_2$  umgewandelt (Christensen betrachtet hingegen  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  und  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  als den entsprechenden Eisenoxiden analog konstruiert). In ähnlicher Weise lässt sich  $\text{Mn}_3\text{O}_3$  als Manganotetramanganit,  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  als Dimanganotrimanganit,  $\text{Mn}_6\text{O}_{11}$  als Manganopentamanganit betrachten. Unter denselben Gesichtspunkt können auch die zahlreichen hydratischen Oxyde der allgemeinen Zusammensetzung  $x\text{MnO} \cdot y\text{MnO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  gebracht werden. Die Bildung des Mangansulfats  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$  durch Einwirkung von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  oder dessen Hydrat ist mit der oben dargelegten Auffassung der Konstitution des  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  vereinbar, wenn es, wie dies Franke thut, als  $\text{Mn} \begin{smallmatrix} \text{SO}_4 \\ < \end{smallmatrix} \text{Mn} = \text{SO}_4$  angesehen wird.  $\text{MnO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{MnO}_4$  sind flüchtig, die O-ärmeren Oxyde nicht. Dies legt den Gedanken nahe, dass die Molekularformeln der letzteren nicht durch die oben gegebenen einfachen Ausdrücke, sondern durch Vielfache davon richtig wiederzugeben seien, dass demnach obige Verbindungen zu den polymeren Oxyden (siehe I. 395) gehören.  $\text{MnO}_3$  bildet mit  $\text{H}_2\text{O}$  die leicht zersetzliche, daher im freien Zustande kaum bekannte Mangansäure  $\text{H}_3\text{MnO}_4$  und  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  die Uebermangansäure  $\text{HMnO}_4$ . Eine dem  $\text{MnO}_4$  entsprechende Säure ist nicht bekannt. Ueber das Verhalten verschiedener Manganoxyde bei verschiedenen hohen T. für sich sowie gegen  $\text{CO}$ ,  $\text{H}$  und  $\text{C}$  siehe Wright und Luff (B. 1878. 2144), ferner Pickering (B. 14. 1398); Veley (B. 14. 2821) und Rammelsberg (B. 19. c. 50).

### Manganoxydul.

#### Manganmonoxyd.

$\text{MnO}$ : enthält in 100 Thln. 22,56 O, 77,44 Mn.

Vorkommen. Als Manganosit (Blomstrand, B. 8. 130).

Darstellung und Bildungsweisen. 1. Durch schwaches Glühen unter Luftabschluss von  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  (H. Davy) und gewissen Manganosalzen, so  $\text{MnCO}_3$  (Scheele, Opusc. 1. 227; Arfvedson, P. A. 1. 50). Manganooxalat (Bachmann, Zeitschr. Phys. Math. 4. 312; 6. 172; Lassaigne, A. ch. 40. 329) aus letzteren unter Entwicklung gleicher Vol.  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  (Liebig, A. 95. 116) — oder durch Schmelzen von  $\text{MnCl}_2$  mit gleichviel  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und etwas  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , in diesem Falle eigentlich gleichfalls aus intermediär entstandenem  $\text{MnCO}_3$  (Wöhler, P. A. 21. 584). — 2. Durch Reduktion O-reicherer Oxyde: a) des  $\text{MnO}_2$  mittelst heftiger Glühhitze (bei Gegenwart von Fe, vielleicht auch reduzierender Gase (Geuther, Jen. Zeitschr. 2. 127; Pickering, Ch. N. 1881; Christensen, J. pr. [2] 28. 30); b) des  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  in der Glühhitze mittelst  $\text{H}$  (Forchhammer, Ann. Phil. 16. 130; 17. 50; Turner, Phil. Mag. 4. 22, 96; Kastn. Arch. 14. 359. 424; P. A. 14. 211;

Kessler, Fr. 11. 270; Rawack, P. A. 107. 605; Fuchs, Schw. 60. 345) oder mittelst CO (Stammer, P. A. 82. 135), des  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  durch Glühen im Kohletiegel (Berthier, A. ch. 20. 187), des  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  durch Erhitzen mit S (Knab, J. 1878. 1125).

Eigenschaften. Nach widersprechenden Angaben der zitierten Autoren verschieden grün bis blassgrau, nach Forchhammer in der Hitze blassgelb. Nach obigen Methoden dargestellt, ist es amorph, verwandelt sich jedoch in schwach HCl-haltigem H auf Kirschrothglut erh., in diamantglänzende, smaragdgrüne Reguläroctaëder, ohne seine Zusammensetzung zu ändern (Deville, C. r. 53. 199; J. 1861. 8). Auch das von Ebelmen (J. 1851. 15) durch Einwirkung von CaO auf schmelzendes Manganborat erhaltene MnO ist krystallinisch, sintert bei stärkerem Glühen, schmilzt im Eisenfeuer zu einer grünen Masse. SG. 5,091 (Rammelsberg, P. A. 124. 513; J. 1865. 878), 4,726 (Hera-path). SW. 0,157 (Kopp nach Regnault, A. Suppl. 3. 292; J. 1864. 50).

Verändert sich auch beim stärksten Glühen für sich, in H oder CO oder mit Al (Tessier, C. r. 43. 1887, J. 1856. 343) nicht, wird durch C nur bei sehr hoher T. reduzirt (Guntz, C. r. 114. 115; Moissan). Nimmt je nach seiner mehr oder minder dichten Beschaffenheit mehr oder weniger leicht O auf: das aus  $\text{MnCl}_2$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dargestellte bräunt sich an der Luft, dieses wie das aus O-reicheren Oxyden gewonnene verglimmt, an der Luft erh. oder mit glühender Kohle berührt, zu  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (Scheele, Liebig, Wright und Menke, Soc. 37. 22). Das durch Reduktion von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  durch H bei 260° gewonnene MnO verbrennt bei 140° unter Funkensprühen. Dichteres amorphes, sowie kryst. MnO gehen bei gelindem Glühen an der Luft glatt in  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (Arfvedson, Deville) über, letzteres ohne Form und Glanz zu ändern. Reiner O führt es bei starkem Glühen in  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  über (Schneider, J. 1859. 179).

MnO gibt je nach seiner Darstellung und je nach der Art des Erhitzens an der Luft  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $4\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$  oder  $\text{MnO} \cdot 3\text{MnO}_2$  und zwar  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  und  $\text{MnO} \cdot 3\text{MnO}_2$  bei schwächerem Glühen (Gorgeu, C. r. 106. 743; Bl. 49. 664).  $\text{H}_2\text{O}$  gibt mit MnO erst in der Glühhitze  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  und H (Regnault, A. ch. 62. 349). Es wird umgewandelt: von S beim Glühen in Manganoxydsulfür (daneben  $\text{SO}_2$ ) von  $\text{H}_2\text{S}$  beim Glühen glatt in MnS (daneben  $\text{H}_2\text{O}$ , Arfvedson) durch  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  bei 100° in hydratisches MnS (Priwoznik, A. 171. 115), von Ueberjodsäure unter Reduktion dieser zu  $\text{HJO}_3$  in Manganijodat (Langlois, J. 1852. 345), von wässriger HCl und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. leicht in  $\text{MnCl}_2$ , von letzterer unter Bildung von  $\text{NH}_3$ , von ersterer, wenn kein  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  zugegen, ohne Entwicklung von Cl. Cl oxydirt es bei Gegenwart von Alkalilauge bei 0° zu  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , bei 50° zu  $\text{MMnO}_4$  (Rivot, Beudant und Daguin, A. Min. [5] 4. 221).

**Manganhydroxydul.****Manganoxydulhydrat.**

$\text{Mn}(\text{OH})_2$ ; enthält in 100 Thln. 2,62 H, 35,97 O, 61,76 Mn.

Vorkommen: in Schweden als Pyrochroit, von Schulten (C. r. 105. 1265) künstlich dargestellt.

Darstellung. Fällung von Manganosalzlsgn. mit Alkalilauge. Gegenwart von  $\text{NH}_4$ -Salzen verhindert die Fällung infolge Bildung von stabilen Doppelsalzen. Aus neutralen Manganosalzen fällt  $\text{NH}_3$  nur die Hälfte des Mn als  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , die andere Hälfte bleibt als Ammoniummangandoppelsalz in Lsg.:  $2\text{MnCl}_2 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Mn}(\text{OH})_2$ . Ueber das Verhalten von Manganosalzen gegenüber Glycerin und KOH siehe Donath (D. 229. 542), gegenüber  $\text{NH}_3$  und Weinsäure siehe H. Rose. Um es trocken zu erhalten, muss das mit KOH gefällte  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  bei Luftabschluss gewaschen, bei mässig hoher T. in H getrocknet und in H erkalten gelassen werden. Becquerel will in seinem Elektrokapillarapparate durch Wechselwirkung von  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  und KOH in biegsamen Lamellen kryst.  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  erhalten haben. De Schulten (C. r. 105. 1265) erhielt  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  in sehr flachen hexagonalen Prismen, identisch mit Pyrochroit, durch Mischen einer luftfreien Lsg. von 300 g KOH in 500 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  mit einer luftfreien Lsg. von 15 bis 17 g kryst.  $\text{MnCl}_2$  in 15 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  bei Ausschluss von Luft, Erhitzen bis zur vollständigen Lsg. und Erkaltenlassen.

Eigenschaften. Weisse Flocken, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , an der Luft unter Bräunung sich rasch oxydirend zu Manganhydroxyd (Weldon, Post B. 13. 53; 14. 2061), zu Manganhyperoxydhydrat (Philips). Liefert bei Gegenwart von CaO und MgO an der Luft, namentlich in höherer T. leicht  $\text{CaMnO}_3$  und  $\text{MgMnO}_3$  (siehe I. 467). Das in H getrocknete  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  verglimmt, mit einer glimmenden Kohle berührt, mitunter auch spontan an der Luft zu  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . In Manganosalzlsgn. suspendirt, geht  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  durch Luft oder reinen O schliesslich in hydratisches  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  oder  $\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$  über, nachdem sich intermediär hydratisches  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  oder  $2\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$  gebildet (Gorgeu, C. r. 84. 177).  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  wird durch J (in KJ gel.) kaum verändert, Cl liefert bei Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$  nach mehrwöchentlicher Einwirkung schliesslich (hydratisches)  $\text{MnO}_2$  (Gorgeu). Löst sich leicht unter Bildung von  $\text{NH}_3$  in  $\text{NH}_4$ -Salzlsgn., auch in  $\text{MnCl}_2$ -Lsg., diesem alkalische Reaktion ertheilend (Post), ebenso in  $\text{CaCl}_2$ . Differirendes Verhalten des  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  gegen  $\text{Na}_2\text{S}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  siehe Muck (Fr. 1870. 6). Bildungswärme ( $\text{Mn}$ , O,  $\text{H}_2\text{O}$ ) = 94770 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters., Leipzig 1883. III. 270). Die Neutralisationswärme gegen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$  in wässriger Lsg. betragen nach Thomsen (l. c.) in derselben Reihenfolge 26480, 22950, 22950, 22780 cal.

$\text{Mn}(\text{OH})_2$  ist eine relativ starke zweisäurige Base. Es bildet mit Säuren leicht die Mangan- oder Manganoxydulsalze.

Die Mangan- (Manganoxydul-)Salze enthalten wie  $\text{MnO}$  das Mn als scheinbar zweiwerthiges Element. Die lösl. werden dargestellt durch Lösen von  $\text{MnCO}_3$  in der entsprechenden Säure und Kryst. oder durch Einwirkung der Säure, die in diesem Falle nur schwer flüchtig sein darf, auf ein  $\text{H}_2\text{O}$ -reicheres Oxyd des Mn in der Hitze unter Entwicklung von O, oder durch Einwirkung der Säure auf ein O-reicheres Oxyd des Mn bei Gegenwart eines Reduktionsmittels, auch durch Einwirkung der Säure auf  $\text{MnS}$ . Unlösl. oder wösl. Manganosalze werden aus der Lsg. eines lösl. Manganosalzes durch ein entsprechendes Alkalisalz gefällt. Die meisten Manganosalze sind in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Als unlösl. sind hervorzuheben das neutrale Phosphat, Arseniat, Karbonat und Oxalat.

Die Manganosalze sind blassroth oder (fast) farblos. Zahlreiche Beobachtungen über diesen Farbenunterschied, den oft ganz gleich zusammengesetzte, sogar aus derselben Lsg. sich ausscheidende Krystalle zeigen, finden sich in Gmelin-Kraut 1881. II. 2. 435 zusammengestellt. Man hat den Grund dieser Erscheinung theils in einem geringen Gehalte der Manganverbindungen an Manganisalen gesucht, deren Gegenwart die Verbindungen röthet, theils in einer Verunreinigung mit Ni, die sie infolge der komplementären Farbe der Ni-Salze entfärbt, endlich hat man sie mit dem Krystallwassergehalte und mit dem kryst. Zustande an sich in Verbindung gebracht. So weist Gorgeu (J. 1853. 358) darauf hin, dass alle amorphen Manganosalze farblos, die kryst. schwach rosenroth seien, während Burin du Buisson (J. 1855. 380), bevor er sich zur Meinung von Gorgeu bekehrte (J. 1860. 166), die krystallwasserfreien Manganosalze für farblos, die krystallwasserhaltigen für gefärbt ansah.

Die Manganosalze sind in neutralem oder saurem Zustande der Lsg. sowie in fester Form ziemlich beständig, sofern nicht die an Mn gebundene Säure eine besondere Veränderlichkeit bedingt. Sie werden durch  $\text{HNO}_3$  nicht oxydirt. Viele halten ohne wesentliche Veränderung bei Luftabschluss Glühhitze aus. Nach Gorgeu (C. r. 84: 177; 108. 948) scheiden mässig konz. Lsgn. von Manganonitrat, -sulfat, -acetat, -chlorid, -bromid, -jodid unter der Einwirkung von Luft im Dunkeln langsam, rascher im Sonnenlichte geringe Mengen eines Niederschlages aus, der beim Nitate  $2\text{MnO} \cdot 3\text{MnO}_2 + x\text{H}_2\text{O}$ , bei den übrigen Salzen  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  oder  $\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$  in hydratischer Form ist. Konz. Lsgn. trüben sich viel langsamer und liefern 3 bis 5 mal weniger Niederschlag. Während die übrigen Salze ohne Veränderung eingedampft werden können, scheidet das Acetat hierbei  $2\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2 + \text{aq}$  aus. Eine grosse Reihe von Substanzen wirkt energisch oxydirend auf Manganosalze ein:  $\text{O}_2$ , Cl, Br, Hypochlorite, Hypobromite u. a., die aus neutralen und alkalischen Lsgn. oder auf den festen Salzen  $\text{MnO}_2$  niederschlagen,  $\text{PbO}_2$ , Wismuthsäure, die bei Gegenwart von Säuren Manganverbindungen bis zur  $\text{HMnO}_4$  oxydiren u. s. w.

Starke Basen fällen Mn als weisses, an der Luft sich rasch bräunendes  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ .  $\text{NH}_3$  fällt nur die Hälfte in dieser Form, während die andere Hälfte, bei Gegenwart von genügend viel  $\text{NH}_4$ -Salzen, alles Mn in Form von Ammoniummanganodoppelsalzen in Lsg. bleibt. Solche ammoniakalische Lsgn. scheiden an der Luft Manganhydroxyduloxyd aus. Kohlensäure Alkalien, auch  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  fällen aus Manganosalz-



lsgn.  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{NaHPO}_4$ , in nicht zu starker Verdünnung weisses amorphes Manganophosphat, aus ammoniakalischer, ammoniumsalzhaltiger Lsg. Ammoniummagnesiumphosphat. Entsprechend der Löslichkeit des  $\text{MnS}$  in Mineralsäuren werden saure oder neutrale Lsgn. von Manganosalzen nicht durch  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt, während sich aus Manganoacetatlsg. nur eine kleine Menge von (nicht normal aussehendem)  $\text{MnS}$  ausscheidet.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  fällt fleischrothes (unter Umständen grünes)  $\text{MnS}$  aus neutraler oder ammoniakalischer Manganosalzlsg.

In Bezug auf die Krystallform, den Krystallwassergehalt und die Zusammensetzung der zahlreichen Doppelsalze bieten die Manganosalze vielfache Analogien mit entsprechenden Verbindungen der Metalle der Mg-Gruppe.

### Manganoxyduloxyd.

Dimanganoorthomanganit.

$\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $2\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$  oder  $\text{M} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \end{smallmatrix} \text{Mn} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{Mn}$  oder auch  $\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ ;  
100 Thle. enthalten 27,97 O, 72,03 Mn.

Vorkommen: Als Hausmannit.

Darstellung und Bildungsweisen. 1. Man glüht anhaltend bei Luftzutritt:  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{MnC}_2\text{O}_4$  (Wright und Luff, B. 11. 2145, Lassaigue, A. ch. 40. 329; Schw. 56. 160) oder erh.  $\text{MnCl}_2$  mit  $\text{HgO}$  bei Luftzutritt (Volhard, A. 198. 330). — 2. Man glüht  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$  oder  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  an der Luft (v. Hauer, A. W. 13. 453) oder, jedoch stärker,  $\text{MnSO}_4$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (Debray, C. r. 52. 985; J. 1861. 8). — 3. Man glüht  $\text{MnCl}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf (Debray, A. Min. [5] 1. 125). — 4. Man bringt  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  oder  $\text{MnO}_2$  zur stärksten Weissglut (Sidot, C. r. 69. 201) oder — 5. erh.  $\text{MnO}_2$  in H auf  $202^\circ$  (Müller, P. A. 136. 51 oder allmählich etwas höher als  $230^\circ$  (Moissan, A. ch. [5] 21. 241). Mn geht durch freiwillige Oxydation bei gewöhnlicher T. langsam, rascher beim Glühen an der Luft und unter Feuererscheinung beim Erhitzen in O in  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  über. Nach Ditmar (W. J. 1864. 449) ist die Bildung von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  aus  $\text{MnO}_2$  ausser von der T. auch vom Drucke des O abhängig.

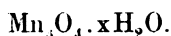
Eigenschaften. Das nach 1. dargestellte  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ist amorph. pulverig, roth- bis zimmtbraun, in der Hitze vorübergehend schwarz. SG. 4,325 bei  $3,9^\circ$  (Playfair und Joule), 4,718 (Rammelsberg), des Hausmannits 4,856. Die nach 2. bis 4. erhaltene Verbindung ist kryst., 2. und 3. liefern es in der tetragonalen Kryst. des Hausmannits, 4. in der tesseralen Form des Magnetits. Amorphes  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  wird kryst. durch Glühen mit Borax (Nordenskjöld, P. A. 114. 612; J. 1861. 260), sowie durch Zusammenschmelzen mit Glas, welches einen Theil des im Schmelzflusse Aufgenommenen beim Erkalten in Kryst. ausscheidet (Ebell, D. 220. 64, 155). Auch Glühen mit  $\text{CaCl}_2$  dürfte dieselbe Umwandlung hervorrufen. Denn  $\text{MnO}$  mit  $\text{CaCl}_2$  geröstet erzeugt kryst.  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (Kuhlmann, C. r. 52. 1283; J. 1861. 9).

$\text{Mn}_3\text{O}_4$  wird in starker Glühhitze nur von Kohle zu Mn (Berthier), von H oder CO zu MnO reduziert (Wright und Luff, B. 11. 2143; Müller, P. A. 136. 160; Bell, J. 1871. 265), von O in der Glühhitze in  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (Schneider, P. A. 107. 605), von  $\text{H}_2\text{S}$  in hoher T. in MnS umgewandelt (H. Rose, Handb. d. anal. Chem., Leipzig 1867. I).  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gibt, mit  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  bei Luftabschluss geglüht,  $\text{MnCl}_2$  (H. Rose).

$\text{Mn}_3\text{O}_4$  liefert mit Säuren nicht seiner Oxydationsstufe entsprechende Salze, sondern zerfällt entweder in ungelöst bleibendes  $\text{MnO}_2$  und sich als Manganosalz lösendes MnO ( $2\text{MnO}:\text{MnO}_2$ ) — so verhält es sich gegen konz. und verd.  $\text{HNO}_3$  und gegen verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Kochhitze — oder es verhält sich, was vielleicht auf dasselbe herauskommt, wie ein sein O theilweise leicht abspaltendes Oxyd, so entwickelt es mit HCl Cl, mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Hitze O, beide Male unter Bildung des entsprechenden Manganosalzes (Berthier, Turner, Otto, A. 93. 373; Forchhammer). Nur das Verhalten gegen syrupförmige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ist ein anderes, indem es damit eine in  $\text{H}_2\text{O}$  mit rother Farbe lösl. Masse liefert, deren Lsg. sich von der einer mit Manganosalz versetzten Manganisalzlg. spectroscopisch verschieden verhält (H. Rose). Nach Moissan dargestelltes  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (oder die nach Otto erhaltene hydratische Verbindung) liefert mit Essigsäure bei  $100^\circ$  ein Gemenge von Mangano- und Manganiacetat, während ein nach anderen Methoden bei höherer T. dargestelltes  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  von Essigsäure um so weniger angegriffen wird, je konz. sie ist (Christensen, J. pr. [2] 28. 9). Gegen  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. verhält sich  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nach H. Rose wie ein Gemenge von MnO und  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Rammelsberg (A. B. 1885. 97) und Franke (l. c.) betrachten  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  als  $2\text{MnO}:\text{MnO}_2$ , während Christensen es vielmehr als  $\text{MnO}:\text{Mn}_2\text{O}_3$  ansieht (vergl. auch G. Rose, P. A. 121. 318 und Hermann, J. pr. 43. 50).

### Manganhydroxyduloxyd.

Hydratisches Manganoxyduloxyd, Manganoxyduloxydhydrat.

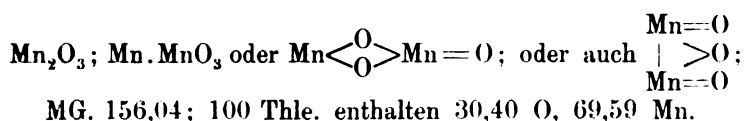


Darstellung und Eigenschaften. 1. Durch Fällung einer Lsg. äquimolekularer Mengen eines Mangano- und eines Manganisalzes mit KOH (Gorgeu, C. r. 84. 177; J. 1887. 255) als gelbbrauner, durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in der Hitze nicht veränderlicher Niederschlag. — 2. Durch freiwillige Oxydation einer ammoniakalischen Lsg. von Ammoniummanganchlorür an der Luft bei gewöhnlicher T. (Gorgeu, Otto, A. 93. 372). mit einem höher oxydirtem Hydroxyd und  $\text{MnCO}_3$  verunreinigt, chokoladebraun, anscheinend kryst., in Wirklichkeit amorph. — 3. Durch Einwirkung von hydratischem  $\text{MnO}_2$  auf eine heisse ammoniakalische Lsg. von Ammoniummanganchlorür, letztere im Ueberschusse, oder durch Wechselwirkung von Manganhyperoxydhydrat auf ammoniakalische Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (Otto). Lebhaft gelbbraun, ins Braunrothe spielend, dicht, fast körnig, gegen  $\text{NH}_4\text{Cl}$  unveränderlich, durch Säuren in MnO, das sich löst, und hydratisches  $\text{MnO}_2$  zerfallend. — 4. Durch Einwirkung des O der Luft auf mit Alkalilauge versetzte Lsg. von Manganosalzen (Gorgeu, C. r. 84. 177, vergl. Gorgeu, C. r. 106. 743 und Rammels-

berg, A. B. 1885. 97). — 5. Durch Einwirkung von  $\text{KMnO}_4$  auf  $\text{MnO}$  (Gorgeu, Bl. 51. 1). Diese Präparate enthalten je nach der Darstellungsart verschiedene Mengen gebundenen  $\text{H}_2\text{O}$  und, wie es scheint, abgesehen vom  $\text{H}_2\text{O}$ , wechselnde Mengen von  $\text{O}$ . (Vergl. Schaffner, A. 51. 168; Hermann, P. A. 74. 303; Post, Verh. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbeff. in Preussen, 58. 468.) Manganhydroxyduloxyd wird durch starke Säuren entweder in obenerwähnter Weise in  $\text{MnO}$  und  $\text{MnO}_2$  oder in ein Gemenge eines Mangan- und Manganisalzes zerlegt.

### Manganoxyd.

Mangansesquioxyd, schwarzes Manganoxyd.



Vorkommen. Als Braunit, mit  $\text{MnSiO}_3$  als Marcellin. Manche Varietäten enthalten auch Ba.

Darstellung. 1. Durch schwaches Glühen von künstlichem oder natürlichem Manganhydroxyd (Rammelsberg, P. A. 124. 513). — 2. Durch Glühen von  $\text{MnO}_2$  oder  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  an der Luft (Berzelius, Schw. 7. 76; A. ch. 5. 149; Hermann, P. A. 74. 303) oder der anderen Manganoxyde, auch des  $\text{MnCO}_3$  oder  $\text{MnC}_2\text{O}_4$  in  $\text{O}$ , bei Anwendung von künstlichem  $\text{MnO}_2$  schon bei  $230^\circ$  (Moissan, A. ch. [5] 21. 232; Schneider, P. A. 107. 605; Christensen, J. pr. [2] 28. 1). — 3. Durch Erhitzen von  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{MnBr}_2$ ,  $\text{MnJ}_2$  in  $\text{O}$  (Berthelot, A. ch. [5] 15. 185; Knab, Engl. Pat., Chem. Ind. 1878. 221; J. 1878. 1125). — 4. Durch Glühen von mit den Karbonaten des Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd, Bi, Pb, Cu zusammengefalltem  $\text{MnCO}_3$  an der Luft (Bunsen und Krieger, A. 87. 257; vergl. Classen, Fr. 16. 315, 471; 18. 175).

Eigenschaften. Künstliches  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ist je nach seiner mehr oder weniger feinen Vertheilung ein braunes bis schwarzes Pulver vom SG. 4,325 (Rammelsberg), als Braunit tetragonal kryst. vom SG. 4,75 bis 4,82, schwach metallglänzend, dunkelbraun. Gibt bei starkem Glühen  $\text{O}$  und  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (Forchhammer, Hermann). Die Dissociation ist vom Drucke des  $\text{O}$  abhängig (Dittmar l. c.). Geht durch  $\text{H}$  in  $\text{MnO}$  über (Müller, P. A. 136. 51). Hinterlässt, mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HNO}_3$  gekocht,  $\text{MnO}_2$  unter Bildung von Manganosalz (Forchhammer, De mangano, Hafnia 1820; Turner, Schw. 56. 166; Berthier, A. ch. 20. 187; Christensen l. c.) gibt mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entweder  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$  oder in grösserer Hitze  $\text{O}$  und  $\text{MnSO}_4$ , mit  $\text{HCl}$  in der Wärme  $\text{Cl}$  und  $\text{MnCl}_2$ , in der Kälte möglicherweise nicht beständiges  $\text{Mn}_2\text{Cl}_6$ . Hingegen wirkt selbst 65%ige Essigsäure in der Kochhitze auf (geglühtes)  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  fast gar nicht ein (Christensen l. c.). Während die

Formel  $\text{Mn} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{Mn} = \text{O}$  namentlich den Zerfall in  $\text{MnO}_2$  und Mangano-  
salze erklärt, muss nach Christensen (J. pr. [2] 28. 1) das  $\text{Mn}_2\text{O}_3$   
zufolge seiner Fähigkeit, Salze vom Typus  $\text{Mn}_2\text{X}_6$  zu bilden, als dem

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  analog, d. i. nach  $\begin{smallmatrix} \text{Mn}=\text{O} \\ | \\ \text{Mn}=\text{O} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$  konstituiert angesehen werden.

### Manganhydroxyd.

Hydratisches Manganoxyd, Manganoxydhydrat.

$\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$  oder  $\text{Mn} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{Mn} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  oder auch  $\begin{smallmatrix} \text{Mn}=\text{O} \\ | \\ \text{Mn}=\text{O} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;

MG. 175,44; 100 Thle. enthalten 1,14 H, 36,39 O, 62,47 Mn.

Vorkommen. Als Manganit, rhombisch, SG. 4,2 bis 4,4.

Darstellung. Grünes Manganisulfat, erhalten durch Erhitzen von sehr fein vertheiltem hydratischem  $\text{MnO}_2$  mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf  $138^\circ$ , wird mit viel  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt und das ausgeschiedene  $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$  gut gewaschen (Carius, A. 98. 53; Franke, J. pr. [2] 36. 451). Nach Gorgeu (Bl. 51. 1) entsteht hydratisches  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  durch Einwirkung von  $\text{KMnO}_4$  auf überschüssiges  $\text{MnCO}_3$  und (C. r. 106. 948) durch Einwirkung von Chlorwasser auf  $\text{MnCO}_3$  (s. bei  $\text{MnCO}_3$ ).

Eigenschaften. Rothbraunes Pulver, nach Franke Krystallpulver, in dichten Massen braun, in einzelnen Kryställchen metallglänzend stahlgrau, bei  $100^\circ$  noch beständig, gibt bei anhaltendem Glühen  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , wird von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur bei Gegenwart von  $\text{MnO}$  in der Kälte zu einer rothen Flüss. gelöst, bei Abwesenheit von  $\text{MnO}$  weder bei gewöhnlicher T. noch in der Wärme angegriffen. Mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  liefert es bei  $100^\circ$  ohne Entwicklung von O grünes Manganisulfat (Carius). Weinsäure soll nach Hermann (P. A. 74. 303) die Verbindung zu einer rothbraunen Flüss. lösen, die nach 24 Stunden sich entfärbt, indem  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CO}_2$  und Manganosalz entstehen.  $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$  reagirt lufttrocken auf  $\text{H}_2\text{S}$  unter freiwilliger Erwärmung. Das entstehende Produkt enthält, einige Zeit der Luft ausgesetzt,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnS}$  und  $\text{MnSO}_4$  (Wagner, D. 195. 532); Reichardt (Henneberg, Journ. f. Landwirthsch. 26. 167) will beim Schütteln von feuchtem  $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$  mit  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei Gegenwart von viel Luft die Bildung von Nitrat beobachtet haben (?). Durch Wechselwirkung von  $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$  mit den Sulfiten des Zn oder des Cr entsteht  $\text{MnSO}_4$  neben  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  bzw.  $\text{Cr}_2(\text{OH})_6$  (Scurati-Manzoni, G. 14. 359). Spring und de Boeck (B. 1887. 677; vergl. Spring, B. 1883. 1142) haben Manganoxyd in kolloidalem Zustande erhalten. Die Lsg. hinterlässt jedoch einen nach  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzten Rückstand.

Nach Franke (J. pr. [2] 36. 451) ist  $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$  nach  $\text{Mn} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{Mn} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  konstituiert zu denken d. h. es ist als ein saures Mangano-

salz der hypothetischen orthomanganigen Säure  $\text{Mn}(\text{OH})_4$  anzusehen, die selbst wieder ein Hydrat des  $\text{MnO}_2$  ist. Damit erklärt Franke den Zerfall des  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  nach ihm  $\text{Mn} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix} \text{Mn} = \text{O}$  und seines Hydrats zu Manganosalz und  $\text{MnO}_2$  unter dem Einfluss starker Säuren. Vergl. dagegen Christensen (J. pr. [2] 28. 1).

Die dem Manganoxyde entsprechenden Salze, die Manganisalze, von denen nur wenige bekannt sind, sind im Allgemeinen leicht zersetzlich. Ihre roth oder braun gefärbten Lsgn. scheiden rasch  $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$  ab. Eine Ausnahme macht das Phosphat, das bei Gegenwart von viel freier  $\text{H}_3\text{PO}_4$  recht haltbare Lsgn. gibt. Sie werden durch oxydable Körper wie  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  u. s. w. in Manganoverbindungen umgewandelt. Sie bieten einige Analogien mit den Ferri- und Chromverbindungen dar.

Mangelhaft charakterisirt sind die nachfolgenden von ihren Entdeckern als dem Manganoxyd zugehörig betrachteten gemischten Oxyde:

### Zwischen $\text{Mn}_2\text{O}_3$ und $\text{MnO}_2$ liegende Manganoxyde.

#### Manganomanganite.

**$\text{Mn}_3\text{O}_8$  (=  $2\text{MnO} \cdot 3\text{MnO}_2$ ),** nach Franke Dimanganotrimanganit oder Manganosalz der trimanganigen Säure  $(\text{OH})_2\text{Mn} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix} \text{Mn} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix} \text{Mn}(\text{OH})_2$ ,

demnach  $\text{Mn} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix} \text{Mn} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix} \text{Mn} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix} \text{Mn} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix} \text{Mn}$ , entsteht beim Eintragen von  $2\text{Mn}_3(\text{SO}_4)_8 \cdot 5\text{K}_2\text{SO}_4$  in viel  $\text{H}_2\text{O}$ , Umrühren, raschen Abgiessen der Flüss. und Waschen des Niederschlages mit  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk. und Ae., Trocknen bei  $100^\circ$ . Kleine gelblich metallisch glänzende Krystallblättchen, in dichten Massen braunschwarz. Liefert beim Glühen orangefarbenes  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (Franke, J. pr. 36. 166).

**Manganodimanganit**  $\text{MnO} \cdot 2\text{MnO}_2$  ist nach Reissig (A. 103. 27) der Rückstand, den möglichst lockeres  $\text{MnCO}_3$  beim Erhitzen unter Luftzutritt auf  $300^\circ$  hinterlässt.

**Manganotetramanganit**  $\text{MnO} \cdot 4\text{MnO}_2$  entsteht in hydratischer Form aus  $\text{KMnO}_4$  und einem Manganosalze bei Gegenwart starker Säuren neben  $\text{MnO} \cdot 5\text{MnO}_2$  (Gorgeu, Bl. 51. 1), ferner bei Einwirkung von Chlorwasser auf  $\text{MnCO}_3$  (Gorgeu, C. r. 106. 948, s. auch aus  $\text{MnCO}_3$ ).

**Manganopentamanganit**  $\text{MnO} \cdot 5\text{MnO}_2$  entsteht in hydratischer Form aus  $\text{KMnO}_4$  und einem Manganosalze bei Gegenwart von starken Säuren neben hydratischem  $\text{MnO} \cdot 4\text{MnO}_2$  (Gorgeu, Bl. 51. 1), ferner neben derselben Verbindung durch Einwirkung von Chlorwasser auf  $\text{MnCO}_3$  (Gorgeu, C. r. 106. 948; s. auch bei  $\text{MnCO}_3$ ), bis der Niederschlag mit Säuren nicht mehr aufbraust.

**$3(\text{MnO} \cdot 5\text{MnO}_2) + 10\text{H}_2\text{O}$**  entsteht bei Einwirkung von Cl auf alkalifreies gelöstes Manganacetat bei  $52^\circ$ , Entfernung der Cl-haltigen Lauge durch Waschen und Trocknen bei 30 bis  $40^\circ$ ; wird, bei 60 bis  $100^\circ$  getrocknet, zu  $\text{MnO} \cdot 5\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , bei  $120^\circ$  getrocknet, zu  $2(\text{MnO} \cdot 5\text{MnO}_2) + 3\text{H}_2\text{O}$ . Bei  $140^\circ$  fängt die Substanz an, aus der Luft O aufzunehmen, und verwandelt sich in  $\text{MnO} \cdot 11\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

Beim Erhitzen geht die Verbindung von  $100^\circ$  ab in  $\text{MnO} \cdot 23 \text{MnO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (Veley, Soc. 37. 581).

Manganomanganite im  $\text{H}_2\text{O}$ -haltigen Zustande mit 16 bis 36  $\text{MnO}_2$  auf 5  $\text{MnO}$  entstehen nach Pickering (Soc. 1879. 654) beim Verdünnen der Auflösungen von  $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$  in  $\text{HCl}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  als braune Niederschläge.

Manganomanganite entstehen nach Gorgeu (A. ch. [3] 66. 161) durch Umsetzung von Alkali und Erdalkalimanganiten mit Mangano-salzen. Die braunvioletten Fällungen, die durch Wechselwirkung von Mangano-salzen mit  $\text{KMnO}_4$  entstehen, enthalten bei  $\text{KMnO}_4$ : Mangano-salz = 1:5 1:4, 1:3  $\text{MnO}$  und  $\text{MnO}_2$  in den Verhältnissen 2:1, 3:2, 1:1, sind aber immer K-haltig, so dass aller Wahrscheinlichkeit hier komplizierte  $\text{H}_2\text{O}$ -haltige Kaliummanganomanganite vorliegen (Guyard, Bl. 6. 81; J. 1863. 679). Vergl. bei den Manganiten.

### Mangandioxyd.

Mangansuperoxyd, Braunstein.

$\text{MnO}_2$ ; MG. 86,72; 100 Thle. enthalten 36,81 O, 63,19 Mn.

Vorkommen als Pyrolusit, in rhombischen Prismen oder strahlig krystallinisch vom SG. 4,82, Härte 2 bis 2,5, graphitfarbig, in Ilmenau und Elgersburg in Thüringen, Giessen in Hessen, Ihlefeld im Harz, im Nassauischen und Siegenschen Gebiete, bei La Romanèche (Saône et Loire), Huelva, Aleria, Cavadonga in Spanien, in Neuseeland, Cuba, Nordamerika, neuerdings in Westphalen und den norditalischen Alpen-thälern (vergl. Lunge, Sodaindustrie 1879, Band 2) gefunden. ferner als Polianit, gleichfalls rhombisch.

Darstellung und Eigenschaften. 1. 1 Thl.  $\text{MnCO}_3$  wird mit 2 Thln.  $\text{KClO}_3$  auf  $300^\circ$  erh., die Schmelze mit  $\text{H}_2\text{O}$  ausgewaschen (Göbel, Schw. 67. 77; Moissan). — 2.  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  wird erh. nach Schlösing (C. r. 55. 284; J. 1862. 659) auf  $150$  bis  $195^\circ$ , nach Kuhlmann auf  $200^\circ$  und das Produkt mit  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, um etwa beigemengte fremde Salze zu entfernen (Gorgeu, C. r. 88. 796; J. 1879. 264) und eventuell zur Beseitigung von feinpulverigem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aus vorhanden gewesenem Eisennitrat gesiebt. Bei langsamem und langem Erhitzen auf nicht höher als  $162^\circ$  ist das Produkt kryst., vom SG. 4,84 bis 4,88, von der Härte 5 bis 5,5 und dem Aussehen und der Krystallform des Polianits (Gorgeu). Es verliert bei  $210^\circ$  erh. kein O, wird weder von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  noch von Alkalilauge in der Kälte verändert. Vergl. auch Berthier und Christensen. — 3.  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  in konz.  $\text{HNO}_3$  gel. und unter Zusatz von  $\text{KClO}_3$  erh., scheidet  $\text{MnO}_2$  als schwarzes Krystallpulver ab, daneben bei Gegenwart von Fe eine Verbindung von der konstanten Zusammensetzung  $\text{Fe}_3(\text{MnO}_4)_3 \cdot \text{MnO}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (Hannay, Soc. 1878. 269; Beilstein und Jawein. B. 12. 1530). So dargestellt mikroskopische stahlgraue, wenn dünn purpurroth durchscheinende Tafeln. — 4. Pyrolusit entsteht unter Beibehaltung von Krystallform und Glanz durch allmähliches Erhitzen von Manganit,  $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$

auf 270 bis 310° mit nahe derselben Härte und demselben SG. (5,05) wie der natürliche (Gorgeu, C. r. 106. 1101).  $\text{MnO}_2$  besitzt als Pyrolusit die spez. Wärme 0,159 (Kopp l. c.).

Pyrolusit geht bei mässiger Hitze an der Luft in  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , bei stärkerem Glühen in  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , in O je nach T. und Druck in  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  oder in  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  über (Berthier, Schneider, P. A. 107. 605; Dittmar, Christensen). Beginn der Zersetzung des Pyrolusits 390° (Wright und Luff, B. 11. 2144), Umwandlung in  $\text{MnO}$  durch H und CO, in Alkalimanganat durch Alkalilauge, in Manganphosphat beim Erhitzen mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oder  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , Verhalten gegen  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HCl}$  siehe in derselben Ordnung bei:  $\text{MnO}$ , O oder den Manganaten, Manganphosphat, O,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Cl.  $\text{NaNO}_3$  wird beim Glühen mit  $\text{MnO}_2$  — ohne Bildung von  $\text{Na}_2\text{MnO}_4$  — zersetzt (Wöhler, A. 119. 375; J. 1861. 261; Kuhlmann, J. 1862. 660), nur bei Luftzutritt entsteht  $\text{Na}_2\text{MnO}_4$  (Gentele, J. pr. 82. 59; J. 1861. 261). Zersetzt bei 165 bis 200°  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  nach:  $4\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{MnO}_2 = \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 6\text{N}$  (Gatehouse, Ch. N. 35. 118). Trockener  $\text{H}_2\text{S}$  wird von  $\text{MnO}_2$  zum Theil mechanisch festgehalten, zum Theil in irgend einer Form gebunden (Wagner, J. 1870. 332; D. 195. 532). Gibt mit gelbem  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  bei 100° grünes  $\text{MnS}$  (Priwoznik, A. 171. 115). Entwickelt mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Hitze O. nach Carius (siehe bei  $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$ ) in zwei Phasen: 1. bei 110°:  $2\text{MnO}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{O}$ , 2. bei Kochhitze der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{MnSO}_4 + \text{SO}_3 + \text{O}$ . Wird in  $\text{HCl}$ -Gas weiss und bleibt so in trockenem verflüssigtem  $\text{HCl}$ , ohne sich dabei zu lösen und ohne Gasentwicklung. Setzt sich in der Glühhitze mit  $\text{MgCl}_2$  um:  $\text{MnO}_2 + 2\text{MgCl}_2 = \text{MnCl}_2 + 2\text{MgO} + \text{Cl}_2$  (Binks und Macqueene, J. 1862. 659; Townsend, B. 9. 648; siehe I. 469). Löst sich rasch in mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerter KJ-Lsg. unter Ausscheidung von J (Hempel, A. 107. 100);  $\text{SO}_2$ -Lsg. bildet mit  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MnSO}_4$  und  $\text{MnS}_2\text{O}_6$  (siehe dieses und bei  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ ), NO bei Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$ , bildet je nach der Menge des  $\text{MnO}_2$  entweder  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  oder  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  (Karsten, Kast. Arch. 26. 165; Schönbein, J. pr. 41. 225),  $\text{NO}_2$  in wässriger Lsg. gibt  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ .  $\text{MnO}_2$  wirkt bei Gegenwart von verd. Säuren z. B.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , die es für sich allein nicht lösen, auf viele org. Substanzen in der Hitze oxydirend, indem es als Mangano-salz in Lsg. geht (vergl. Berthier, A. ch. 51. 79; Jones, Soc. 1878. 100; Bolton, Ann. New-York Akad. Sc. 1. 158).

**Konstitution.**  $\text{MnO}_2$  ist nach Laspeyres (J. pr. [2] 13. 176) Manganomanganat  $\text{MnMnO}_4$ , nach Guyard (Bl. 6. 89) (basisches) Manganpermanganat  $\text{Mn}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 2\text{MnO}$ , nach Elliot und Storer (Proceed. Amer. Acad.) (basisches) Manganimanganat  $\text{Mn}_2\text{O}_2 \cdot \text{MnO}_4$ . Vergl. auch Spring und Lucion (Bl. [3] 3. 4).

**Anwendung.** Als Mittel zur Darstellung von O, als Oxydationsmittel, als Ausgangsmaterial zur Darstellung der meisten Manganpräparate; als depolarisirendes Mittel in galvanischen Elementen, in der Glasfabrikation zur Entfärbung Fe-haltiger Glassätze, zum Violettfärben von Glas, Töpferglasuren, Porzellan, zur Darstellung von J, Br, Cl. Namentlich seine Verwendung zur Entwicklung von Cl ist technisch sehr wichtig und in weiterer Folge nicht minder die Bil-

dung von wieder Cl entwickelnden Manganoxiden aus der  $\text{MnCl}_2$ -Lauge, welche aus der Einwirkung von HCl auf  $\text{MnO}_2$  resultirt — die sogen. Regenerirung des Braunsteins. Siehe diesbezüglich Bd. I. bei Cl und Näheres in Lunge, Sodaindustrie (Braunschweig 1879, Bd. 2. 796). Künstlicher Braunstein dient als schwarze, gegläht als braune Anstrichfarbe (Rowan, B. 1871. 856).

### Hydratisches Mangandioxyd.

$\text{MnO}_2$  mit  $2\text{H}_2\text{O}$  bis  $\frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$  je nach der Darstellungsweise und Art des Trocknens.

Darstellung und Eigenschaften. Bleibt als unlösl., bei anhaltendem Waschen in kolloidale Lsg. (?) übergehender Rückstand, wenn man eines der vorhergehenden Manganoxye ausser  $\text{MnO}$  in  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem oder hydratischem Zustande mit konz. oder mässig verd.  $\text{HNO}_3$  kocht (Berthier, A. ch. 20. 187; Gmelin, 5. Aufl. II. 625; Gorgeu, A. ch. [3] 66. 154; J. 1862. 155; Volhard, A. 198. 318; Forchhammer). — Aus dem Doppelsalze  $2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{K}_2\text{SO}_4$  oder aus Franke's Manganalaunsäure  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  oder aus Manganisulfat  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$  (siehe alle diese Verbindungen und Frémy, C. r. 82. 1231) wird durch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine anfangs klare braune Lsg. erhalten, welche bald zimmtbraunes  $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{O} = \text{Mn} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  ausscheidet (Franke, J. pr. [2] 36. 451). — Bei der

Elektrolyse verd. Lsgn. von Manganacetat oder  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  mittelst schwacher Ströme scheiden sich am + Pole dünne irisirende Lamellen ab, über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei gewöhnlicher T. getrocknet, nach  $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt (Suckow, D. 177. 231; vergl. Fischer, Kastn. Arch. 16. 129).

Die nach folgenden Methoden dargestellten Präparate wurden zwar oft als hydratisches  $\text{MnO}_2$  angesprochen, enthalten jedoch durchwegs neben Mn in der Hyperoxydform auch solches in der Oxydulform und viele auch Alkali; sie sind als hydratische Alkalimanganomanganite oder Manganomanganite oder als Gemenge solcher Verbindungen von mitunter sehr komplexer Zusammensetzung zu betrachten.

Man suspendirt  $\text{MnCO}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$ , leitet Cl im Ueberschusse ein, filtr., wäscht den Rückstand mit  $\text{H}_2\text{O}$  und kocht ihn mit 10%iger  $\text{HNO}_3$  aus (Berthier, Gorgeu); enthält nicht den vollen Gehalt an O (Otto, A. 93. 377, Gorgeu) und entfärbt  $\text{KMnO}_4$ , enthält demnach wohl  $\text{MnO}$ ; ist, bei  $100^\circ$  getrocknet, nach Berthier  $3\text{MnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (?), verwandelt sich jedoch beim Kochen mit mässig konz.  $\text{HNO}_3$  in ein anderes Hydrat, das, bei  $100^\circ$  getrocknet, nach  $4\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (?) zusammengesetzt, in braunschwarzen, zähen, dichten Klumpen von erdigem Bruche erhalten wird. Durch Oxydation von  $\text{MnCl}_2$  mit Natriumhypochlorit oder Chlorkalk (Phillips, Phil. Mag. Ann. 5. 216; Dingler, Kast. Arch. 18. 252; Winkelblech, A. 13. 262; Böttger, J. 1859. 202) oder mit Cl und Kaliumacetat (Wright und Menke, Soc. 37. 41.) wird ein stark alkali- bzw. kalkhaltiges Hydrat erhalten (vergl. Post, Verh. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbfl. 60. 297). — Aus  $\text{KMnO}_4$ ; a) Mitscherlich kocht  $\text{KMnO}_4$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HNO}_3$  im Ueberschusse; Rammelsberg (B. 8. 233) versetzt eine Mischung von  $\text{KMnO}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch allmählichen



Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}$ ; Frémy (C. r. 82. 231) fügt das  $\text{H}_2\text{O}$  erst zu, wenn die Flüss. gelb geworden ist. So gewonnenes Produkt ist roth, von verschiedenem Wassergehalte, enthält Alkali (Wright und Menke) in wechselnden Mengen, nach van Bemmelen (B. 13. 1466) auch  $\text{MnO}$ . b) Man lässt bei Gegenwart von  $\text{CaCO}_3$ , um die Flüss. stets neutral zu halten, zu einer verd. Lsg. von  $\text{KMnO}_4$  Lsg. von  $\text{MnCl}_2$  zufließen. Der Niederschlag wird durch verd. Säuren und Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  von  $\text{CaCO}_3$  befreit:  $2\text{KMnO}_4 + 3\text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KCl} + 4\text{HCl} + 5\text{MnO}_2$ . Bei Einhaltung der Reihenfolge und Menge von  $\text{KMnO}_4$  und  $\text{MnCl}_2$ , wie sie aus obiger Gleichung ersichtlich, geht alles Mn in den Niederschlag. Bei umgekehrter Reihenfolge werden für 4 Mol. Manganchlorür (oder eines anderen Manganosalzes) zur vollständigen Ausfällung des Mn 2 Mol.  $\text{KMnO}_4$  verbraucht und enthält die Fällung 1 Mol.  $\text{MnO}$  für je 5 Mol.  $\text{MnO}_2$ . Dieser Niederschlag wird durch weiteren Zusatz von  $\text{KMnO}_4$  zu hydratischem  $\text{MnO}_2$  oxydirt:  $4\text{MnCl}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{KCl} + 6\text{HCl} + 5\text{MnO}_2 \cdot \text{MnO}$ ;  $3\text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{KMnO}_4 + 2\text{HCl} = 2\text{KCl} + 20\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (Forchhammer, Overs. over K. Dansk. Vid. Selsk. Forh. 1856. 91; Gorgeu, A. ch. [3] 66. 159; Volhard, A. 198. 327; vergl. Guyard, Bl. [2] 1. 88; Habich, Fr. 3. 474; Morawsky und Stingl, J. pr. [2] 18. 96). Auch dieses Produkt enthält wechselnde Mengen  $\text{H}_2\text{O}$  und immer Alkali (Guyard, Bl. 6. 81; J. 1863. 679; Morawsky und Stingl, J. pr. [2] 18. 90. 97; Wright und Menke). c) Durch Einwirkung organischer Substanzen — Alk., Oxalsäure, Glycerin — auf neutrale Lsg. von  $\text{KMnO}_4$ . Das braune unlösl. Produkt hat nach Morawsky und Stingl die konstante Zusammensetzung  $8\text{MnO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; nach Wright und Menke enthält es Mn auch in anderer Form und wechselt sehr in seiner Zusammensetzung.

Hydratisches  $\text{MnO}_2$  ist ein schwarzes, schwarzbraunes, zimmtbraunes (Franke) oder rothes (Frémy) Pulver. Unmittelbar nach der Darstellung scheint es nach  $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt zu sein, verliert aber an der Luft, rascher neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\text{H}_2\text{O}$ , aber selbst bei  $210^\circ$ , wo es bereits O auszugeben beginnt, nicht vollständig. Es verhält sich wie eine schwache Säure, denn es röthet im feuchten Zustande Lackmuspapier (Gorgeu), setzt aus neutralen Alkali- und Erdalkalisalzlsgn. Säure (van Bemmelen, J. pr. [2] 23. 324), aus Alkalikarbonaten und selbst Marmor  $\text{CO}_2$  in Freiheit und bildet mit den Hydroxyden des K, Na, Ca, Ba und anderer Metalle salzartige Verbindungen, manganigsaure Salze oder Manganite, die sich von einer zweibasischen Säure  $\text{H}_2\text{MnO}_3$  ableiten lassen. Man zählt Psilomelan, Varvicit, Crednerit, Lampadit, Asbolit und Wad zu den Manganiten. Bezüglich Psilomelan und Wad siehe Gorgeu (C. r. 110. 247). Ausser den Manganiten sind auch Polymanganite bekannt, die von den Säuren  $\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{MnO}_2)_n$  oder  $2\text{H}_2\text{O}(\text{MnO}_2)_n$  deriviren.

$\text{MnO}_2$  oder dessen Hydrate verbinden sich, jedoch nicht direkt, mit Säuren zu Manganhyperoxydsalzen. Schönbein (J. pr. 74. 325) will „essigsäures Manganhyperoxyd“ in Form einer braunen, beim Stehen  $\text{MnO}_2$  ausscheidenden Lsg. erhalten haben, indem er zur braunen Lsg. von Mennige in Essigsäure, der „essigsäuren Mennige“  $\text{MnSO}_4$ -Lsg. zufügte, so lange noch  $\text{PbSO}_4$  ausfiel. Nach Frémy enthält die beim Stehen gelb gewordene Lsg. von  $\text{KMnO}_4$  in nicht ganz konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  schwefelsaures Manganhyperoxyd. Endlich könnte

auch die braungrüne Lsg. von  $\text{MnO}_2$  in kalter konz. wässriger  $\text{HCl}$  hierher gerechnet werden, insofern man annimmt, dass sie  $\text{MnCl}_4$  (siehe dieses) enthält. Aber die Existenz dieser Säureverbindungen des  $\text{MnO}_2$  bleibt doch problematisch, da sie alle nur in Form von leicht zersetzlichen Lsgn. bekannt sind.

$\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zersetzt  $\text{H}_2\text{O}_2$  augenblicklich, wird aber nach Gorgeu (C. r. 110. 857) im Gegensatze zum wasserfreien kryst.  $\text{MnO}_2$ , welches unverändert bleibt, bis zu  $2\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2 (= \text{Mn}_3\text{O}_4)$  desoxydirt.

Thomsen berechnet als Bildungswärme für  $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  aus ( $\text{Mn}, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$ ) 116,330 cal., aus ( $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{O}$ ) 21,560 cal. (Thermochem. Unters. 3. 271).

Manganite oder manganigsaure Salze. 1. Die Manganite des Ca, Ba, Sr, Zn und Pb entstehen nach Risler (Bl. [2] 30. 110; J. 1878. 274) durch Erhitzen von  $\text{KMnO}_4$  mit den entsprechenden Metallchloriden und Behandlung des Produktes mit  $\text{H}_2\text{O}$  als dunkle krystallinische, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. Pulver von der allgemeinen Zusammensetzung  $\overset{\text{II}}{\text{MO}} \cdot 5\text{MnO}_2$ . — 2. Rousseau (C. r. 101. 167; 102. 425; 104. 786, 1796, vergl. auch ibid. 616) erhielt dieselben Pentamanganite und auch Manganite der Zusammensetzung  $\overset{\text{II}}{\text{MO}} \cdot \text{MnO}_2$ ,  $2\overset{\text{II}}{\text{MO}} \cdot \text{MnO}_2$ ,  $\overset{\text{II}}{\text{MO}} \cdot 2\text{MnO}_2$ ,  $\overset{\text{II}}{\text{MO}} \cdot 3\text{MnO}_2$ , indem er  $\text{MCl}_2$  mit  $\overset{\text{II}}{\text{MO}}$  und  $\text{MnCl}_2$  verschieden hoch erh., in kryst. Form. — 3. Erhitzen von Manganaten mit Metallchloriden Rousseau und Saglier (C. r. 99. 139 und Rousseau l. c.); so entsteht aus  $\text{BaMnO}_4$  und  $\text{BaCl}_2$   $\text{BaO} \cdot \text{MnO}_2$ , aus  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  und  $\text{KCl}$  je nach der T.  $\text{K}_2\text{O} \cdot 7\text{MnO}_2$  oder  $\text{K}_2\text{O} \cdot 10\text{MnO}_2$  in kryst. Form; bei noch höherer T. entstehen immer manganreichere Salze, zuletzt  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . — 4. Durch Erhitzen von Manganaten in  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf; so aus  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  bei Dunkelrothglut  $\text{K}_2\text{O} \cdot 7\text{MnO}_2$ , bei etwas höherer T.  $\text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{MnO}_2$ , bei  $800^\circ$   $\text{K}_2\text{O} \cdot 10\text{MnO}_2$ , darüber hinaus  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , endlich  $\text{MnO}$  (Rousseau). — 5. Durch Glühen von Permanganaten (Rousseau, C. r. 103. 201) —  $\text{K}_2\text{O} \cdot 7\text{MnO}_2$  — und Manganaten für sich —  $\text{BaO} \cdot 2\text{MnO}_2$  — und bei Zutritt feuchter Luft —  $\text{BaO} \cdot 7\text{MnO}_2$ . — 6. Durch Glühen von  $\text{MnCl}_2$  und Nitriten; so je nach der Höhe der T.  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{MnO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{MnO}_2$ . Sämmtliche von Rousseau dargestellte Manganite sind dunkle, kryst. Körper. — 7. Die Umsetzung von Alkalimanganiten mit neutralen Salzen des Ca, Ba erfolgt unvollkommen, leicht und vollständig die mit Salzen des  $\overset{\text{II}}{\text{Mn}}, \text{Ag}, \text{Hg}$ , ebenso die der Erdalkalimanganite mit den Salzen der letztgenannten Metalle (Gorgeu, A. ch. [3] 66. 161). — 8. Oxydation von  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  bei Gegenwart von starken Basen, namentlich  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  durch Luft bei mässig hoher T. (Weldon'sches Brauneisenerregungsverfahren). — 9. Einwirkung von  $\text{KMnO}_4$  auf gemischte Lsgn. eines Manganosalzes und eines Ca-, Ba-, Mg-, Zn-, Cu-Salzes in der Wärme (Volhard, A. 198. 321; Wright und Menke, Soc. 37. 39). Andere mehr spezielle Bildungsweisen sollen bei den einzelnen Manganiten erwähnt werden.

Die auf nassem Wege dargestellten Manganite sind amorphe, lichter oder dunkler braun, wohl auch braunroth gefärbte Körper, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. in  $\text{HCl}$ , beim Erwärmen unter Entwicklung von  $\text{Cl}$ .

**Mangantrioxyd.****Mangansäureanhydrid.**

$\text{MnO}_3$ ; MG. 102,68; 100 Thle. enthalten 46,63 O, 53,37 Mn.

**Darstellung.** Die Lsg. von  $\text{KMnO}_4$  in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird auf  $50^\circ$  erwärmt und der entweichende Dampf zu einer dunkelrothen, feuchten Masse kondensirt (Franke, J. pr. [2] 36. 31). Franke nimmt zur Erklärung der Bildung des  $\text{MnO}_3$  folgende Prozesse an:  $2\text{HMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{Mn}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (in der Kälte);  $(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{MnO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}$  (in gelinder Wärme). Das so dargestellte  $\text{MnO}_3$  enthält immer  $\text{MnO}_4$  (?), welches durch die Einwirkung der feuchten Luft auf das in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöste  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  neben  $\text{MnO}_2$  und  $\text{MnO}_3$  entsteht. Um reines  $\text{MnO}_3$  zu erhalten, tropft man die grüne Lsg. des Manganoxysulfats  $(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4$  auf kalzinirte Soda und kondensirt die entweichenden Dämpfe mittelst einer Kältemischung. Nach Thorpe (Soc. 1888. 175) und Hambly, welche die Existenz des  $\text{MnO}_3$  bestätigen, entsteht es nach:  $(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{MnO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2 + \text{O}$ . (Der entweichende O ist frei von  $\text{O}_3$ .)

**Eigenschaften.** Eine in dünner Schicht rothe, in dicker dunkelrothe, fast schwarze Flüss., die bei  $50^\circ$  verdampft und bei stärkerer Hitze ohne Verpuffung in  $\text{MnO}_2$  und O zerfällt, sich in  $\text{H}_2\text{O}$  hellroth zu  $\text{H}_2\text{MnO}_4$  löst. Diese Lsg. zersetzt sich bald unter Abscheidung von O und  $\text{MnO}_2$ , indem gleichzeitig die Farbe in Dunkelroth umschlägt. Die Flüss. enthält nach dieser Zersetzung Dimangansäure  $\text{H}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ . Leitet man die Dämpfe von  $\text{MnO}_3$  in Kali- oder Natronlauge, so entstehen grüne Lsgn. der entsprechenden Manganate. Mit absolutem Ae. entsteht  $\text{MnO}_2$  und O. In  $\text{HCl}$ -haltigem Ae. löst sich  $\text{MnO}_3$  anfangs zu grünem  $\text{H}_2\text{MnCl}_6$ , bei weiterem Einleiten der Dämpfe wird der Ae. blau.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird von wenig  $\text{MnO}_3$  gelb, von mehr grün gefärbt (Franke).

**Mangansäure**

ist kaum bekannt. Nach Franke erhält man sie für kurze Zeit in hellrother Lsg., die sich unter Dunkelrothfärbung und Ausscheidung von  $\text{MnO}_2$  und O bald zersetzt, durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $\text{MnO}_3$ . Die dunkelrothe Flüss. enthält nach Franke **Dimangansäure**  $\text{H}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  (?).

Die Salze der Mangansäure, die Manganate  $\text{M}_2\text{MnO}_4$  oder  $\text{MMnO}_4$  entstehen durch Erhitzen eines beliebigen Manganoxys mit Alkali- oder Erdalkalihydroxyden bei Zutritt von Luft oder bei Gegenwart eines Chlorats oder Nitrats als Oxydationsmittel, die Erdalkalimanganate auch indirekt aus Alkalimanganaten. Die Alkalimanganate sind in (grüner) Lsg. sehr unbeständig, beständiger bei Gegenwart

von freiem Alkali. Schon  $\text{CO}_2$  führt sie unter Abscheidung von  $\text{MnO}_2$  in hydratischer Form oder richtiger eines entsprechenden Manganits in übermangansaure Salze über. Aeusserlich ist diese Umwandlung durch den Farbumschlag von Grün in Roth kenntlich. Sie geben an oxydable Substanzen leicht einen Theil ihres O ab und gehen dadurch je nach den sonstigen Umständen der Oxydation, d. i. nach der Natur der oxydirten Substanz, Gegenwart von freiem Alkali oder freier Säure in  $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (oder ein Manganit) oder in Manganosalze über.

### Manganheptoxyd.

#### Uebermangansäureanhydrid.

$\text{Mn}_2\text{O}_7$ : MG. 221,32; 100 Thle. enthalten 49,52 Mn, 50,48 O.

Darstellung.  $\text{KMnO}_4$  wird unter Vermeidung von Temperaturerhöhung in einer Mischung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (11:9) gelöst und die grüne Flüss. langsam auf 60 bis 70° erwärmt. Der violette Dampf verdichtet sich in der kalt gehaltenen Vorlage zu einer grünlichschwarzen, dicken Flüss., die, in grösserer Menge angesammelt, sich unter Detonation freiwillig zersetzt (Terreil, Bl. 1862. 40; J. 1862. 157). Aschoff (J. 1860. 168) trägt allmählich bis zu 20 g chlorfreies  $\text{KMnO}_4$  in stark gekühlte konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wobei  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  als schweres, dunkles Oel zu Boden sinkt. Nach Terreil findet die Abscheidung der schwarzgrünen, mitunter erstarrenden Tropfen an der Oberfläche und nur dann statt, wenn das Gemisch einige Zeit an der feuchten Luft gestanden hat oder mit einigen Tropfen  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt wird (siehe auch Chevillot und Edwards, A. ch. 8. 337; Unverdorben, P. A. 7. 322; Hünefeld, Schw. 60. 133; Personne und L'Hermite, J. Pharm. [3] 19. 115, 161; J. 1851. 352; Böttger, J. pr. 90. 156; J. 1863. 230; Spiess, J. pr. [2] 1. 421; J. 1870. 332; Kolbe, J. pr. [2] 1. 423). Wird  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf  $\text{KMnO}_4$  gegossen, so tritt unter Entflammung Zersetzung des eben entbundenen  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  ein unter Bildung brauner Flocken von  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (Wöhler, A. 86. 373; J. 1853. 358).

Eigenschaften. Grünlichschwarzes, dickes, metallisch glänzendes Liquidum, schwerer wie  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , bei  $-20^\circ$  noch nicht fest, zieht an der Luft begierig Wasser an und zersetzt sich allmählich in der so entstehenden Lsg., entwickelt bei gewöhnlicher T. fortwährend Bläschen von Ozon und riecht auch darnach (Terreil, Aschoff), bildet an der Luft violette Nebel. Zersetzt sich schon bei 30 bis 40° unter Detonation und Bildung von O und  $\text{MnO}_2$  (P. Thénard, C. r. 42. 382; J. 1856. 385), erst oberhalb 65° (Aschoff); kann bei allmählichem Erhitzen bei 60 bis 70° ohne Gefahr dest. werden (Terreil). Sein Dampf ist violett. Löst sich unzersetzt in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit grüner, in ca. 60%iger mit violetter, in  $\text{H}_2\text{O}$  unter Erwärmung mit gleicher Farbe. Beim Zusammentreffen von  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  mit H,  $\text{H}_2\text{S}$ , S, P,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , Alk.- oder Ae.-Dampf, Papier tritt heftige Explosion und Zerschmetterung der Gefässe ein, Zersetzung unter Feuererscheinung bei Berührung mit  $\text{CS}_2$ . Kohle. Fett und anderen organischen Substanzen (Aschoff,

Terreil, vergl. Böttger, J. pr. 90. 161; B. 6. 1396; J. 1863. 229; 1873. 179; 1874. 270).

Nach Franke (siehe bei  $\text{MnO}_3$  und  $\text{MnO}_4$ ) müsste das nach der Methode von Terreil gewonnene, von ihm für  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  gehaltene Condensat ein Gemenge von  $\text{MnO}_3$  und  $\text{MnO}_4$  sein (vergl. Thorpe bei  $\text{MnO}_4$ ).

### Uebersmangansäure.

Der Zusammensetzung der Salze nach  $\text{HMnO}_4$ . Ist nur in wässriger Lsg. bekannt.

**Darstellung.** Aus  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  und viel  $\text{H}_2\text{O}$  unter Kühlung; bei wenig  $\text{H}_2\text{O}$  und freiwilliger T.-Steigerung tritt Zersetzung ein (Aschoff). — Aus  $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$  und verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Mitscherlich, P. A. 25. 287; Aschoff) oder  $\text{CO}_2$ . In letzterem Falle wird nach Zersetzung des  $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$  durch  $\text{CO}_2$  bis zur Zerstörung des vorhandenen  $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$  gekocht, durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die in der Flüss. neben  $\text{HMnO}_4$  gelöste, kleine Menge von Ba gefällt, noch  $\frac{3}{4}$  Stunden weiter gekocht und vom ausgeschiedenen hydratischen  $\text{MnO}_2$  dekantirt (Fromherz). Auch  $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Hünefeld, Schw. 60. 133) oder  $\text{Pb}(\text{MnO}_4)_2$  und verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  liefern eine Lsg. von  $\text{HMnO}_4$ .

**Eigenschaften.** Violette, karminroth fluorescirende Flüss. von grossem Färbvermögen. Die Färbung der Lsgn. nähert sich um so mehr dem Roth, je verdünnter sie sind. Sie zeigt ein Absorptionsspectrum mit 5 charakteristischen Streifen: jenseits D, mitten zwischen C und b, von E bis b sehr dunkel, auf F (Stokes, Phil. Mag. [4] 6. 433; Hoppe-Seyler, J. pr. 90. 303; J. 1863. 228), von denen keiner mit den hellen Streifen des Spectrums einer mit  $\text{MnCl}_2$  grün gefärbten Flamme übereinstimmt (Müller, P. A. 128. 335). Lecoq de Boisbaudran beobachtete (Spectres lumineux, S. 108) 7 Banden, deren Mittellinien den Wellenlängen 5703, 5465, 5246, 5045, 4861, 4694, 4534 entsprechen. Lsgn. von Manganisalzen sind zwar gleichfalls roth und absorbiren wie die von  $\text{HMnO}_4$  grünes und grüngelbes Licht, zeigen aber beim Verdünnen keine Absorptionsstreifen im Spectrum. Die Lsg. von  $\text{HMnO}_4$  besitzt keinen Geruch, widerlichen, erst süsslichen, dann bitteren, gleichzeitig adstringirenden Geschmack, bräunt die Haut und zerstört unter Abscheidung von braunem Hyperoxyhydrat Lackmus und Curcuma. Sie wird durch Licht und höhere T. um so rascher zersetzt, je verdünnter sie ist; sie hinterlässt, auf dem Wasserbade verdampft, nur  $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Aschoff, Wöhler und Mitscherlich, P. A. 25. 297; 31. 677; 32. 80). Sie wird von oxydablen Körpern wie H (Fromherz, Jones, Soc. 1878. 96),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Aschoff, Brodie, L. R. Soc. Proc. 11. 442; J. 1861. 105; Thénard, C. r. 75. 177; J. 1872. 166; Berthelot, C. r. 90. 656), J, S, P, C, Sb, Bi, Zn, Fe, Pb, Cu, Hg (Fromherz),  $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_2$  (Péan de St. Gilles, A. ch. [3] 55. 374; J. 1858. 581; Salzer, A. 187. 322),  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  (Fromherz), Sulfiden (Schönbein, J. pr. 41. 225),  $\text{CS}_2$ , HJ (Fromherz), KJ (Schönbein, Espenschied, A. 114. 255), KBr (Hempel, A. 107. 100; Lindner, Z. 1869. 442), HCl,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HNO}_2$  (Fromherz, Péan de

St. Gilles), NO, NH<sub>3</sub> (Schönbein, J. pr. 75. 99, 101), Vanadinsalzen (Gerland, B. 10. 1015, 1016), Molybdänsalzen (Macagno, G. 4. 567; Schiff, B. 8. 258), As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fromherz, Péan de St. Gilles), AsH<sub>3</sub> (Parsons, Ch. N. 35. 235; J. 1877. 233), den O-ärmeren Hydroxyden und Oxyden des Cr, Sb, Sn, <sup>III</sup>Mn, <sup>II</sup>Mn, <sup>II</sup>Pb, <sup>II</sup>Fe, <sup>I</sup>Cu, <sup>I</sup>Hg (Fromherz) bei Abwesenheit von freier H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> meist zu MnO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O oder Manganiten, bei Gegenwart überschüssiger Säure zu Manganosalzen reduziert. Ueber die Oxydationsprodukte dieser Verbindungen und Elemente siehe bei diesen. Auch fein vertheiltes Ag wird rasch oxydirt, fein vertheiltes Pt zersetzt die Säure katalytisch. Zahlreiche organische Verbindungen werden oxydirt. Ueberhaupt ist HMnO<sub>4</sub> eines der kräftigsten Oxydationsmittel. Weiteres bei den übermangansauren Salzen.

HMnO<sub>4</sub> ist eine einbasische Säure. Ihre Alkalisalze und Ba(MnO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> entstehen aus den entsprechenden Manganaten durch Einwirkung von H<sub>2</sub>O, vielen Säuren, CO<sub>2</sub>, auch Cl (siehe bei KMnO<sub>4</sub>), die Permanganate der übrigen Metalle durch Umsetzung ihr Sulfate mit Ba(MnO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> oder ihrer Chloride mit AgMnO<sub>4</sub> und das schwer lösl. Silbersalz durch Umsetzung von AgNO<sub>3</sub> mit KMnO<sub>4</sub>. Sie sind durchweg in H<sub>2</sub>O lösl., wenn auch nicht alle leicht, und bilden violettroth gefärbte, leicht zersetzliche Lsgn. Sie sind zum Theile gut kryst., zum Theile bloss krystallinische, zerfliessliche Massen. In trockenem Zustande verpuffen sie mit leicht brennbaren Körpern zum Theile schon beim Reiben und sind auch in Lsgn. kräftige Oxydationsmittel. Die eingetretene Reduktion der Salze gibt sich äusserlich durch Entfärbung der sauren Lsg. oder Grünfärbung, späterhin Ausscheidung eines braunen Niederschlags (Kaliummanganomanganit) in der alkalischen Lsg., mitunter auch durch Bildung des Niederschlags ohne vorherige Grünfärbung zu erkennen. Starke Mineralsäuren machen aus den Permanganaten HMnO<sub>4</sub> frei. Die Halogenwasserstoffsäuren reduzieren sie unter Abscheidung von freiem Halogen.

### Mangantetroxyd.



Diese Verbindung will Franke (J. pr. [2] 36. 166) beim Ueberleiten von feuchter CO<sub>2</sub> über eine Lsg. von Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als blauen Dampf erhalten haben, der sich zu einem blauvioletten Körper verdichten liess. MnO<sub>4</sub> ist flüchtiger als MnO<sub>3</sub>. Sein Dampf lässt sich über H<sub>2</sub>O auffangen, von dem derselbe erst nach längerem Schütteln aufgenommen und in HMnO<sub>4</sub> und O zerlegt wird. Zersetzt sich mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und mit absol. Ae. Die Bildung soll nach der Gleichung (MnO<sub>3</sub>)SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O = MnO<sub>4</sub> + MnO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erfolgen. Thorpe (Soc. 1888. 175) und Hambly konnten das MnO<sub>4</sub> nicht erhalten.

## Mangan und Chlor.

### Manganchlorür.

#### Manganochlorid, Einfach-Chlormangan.

$\text{MnCl}_2$ ; MG. 125,54; 100 Thle enthalten 56,33 Cl, 43,66 Mn.

**Vorkommen:** Nach der Eruption 1855 in den Salzkrusten am Vesuv, Scachi (Dana's System, 5. Ed. 122).

**Darstellung.** Aus Mn und Cl (Davy). — Aus  $\text{MnO}$ , Kohle und Cl in der Glühhitze, nicht kohlefrei zu erhalten (Rose, P. A. 27. 574). — HCl wird erst in der Kälte, dann in mässiger Glühhitze über  $\text{MnCO}_3$  geleitet (Arfvedson). —  $\text{H}_2\text{O}$ -haltiges Salz wird durch einfaches Erhitzen (Proust, Gehlens J. 3. 429), des  $\text{H}_2\text{O}$ -haltigen Salzes, was aber wegen Bildung von Manganoxyden nicht räthlich, besser durch Erhitzen bei Luftabschluss (Davy) oder in einer HCl-Atmosphäre entwässert.

**Eigenschaften.** Rosenrothe, blättrig krystallinische Masse, bei Gegenwart von Manganoxyden schmutzigroth bis braun, von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  roth oder gelb, von  $\text{CoCl}_2$  blau oder grün (Krecke, J. pr. [2] 5. 105; Kappers, B. 5. 582; Bayer, J. pr. [2] 5. 443). SG. 2,487 (Schröder); im HCl-Strome bei Rothglut flüchtig (Wright und Menke, Soc. 1880. 28). D. 1,35, während sich für  $\text{MnCl}_2$  1,26 berechnet (Dewar und Scott, P. A. [2] 7. 149). Wird umgewandelt: durch O oder Luft in der Glühhitze in Manganoxyde (Berthelot, C. r. 86. 628), durch Glühen in feuchter Luft ohne Entwicklung von Cl in  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (Davy, Gmelin), durch Glühen in H nicht verändert, durch Glühen in  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  neben HCl und H (Kuhlmann, J. 1861. 149), durch Glühen mit  $\text{MgCl}_2$  im Luftstrome in  $\text{MgMnO}_3$  neben Cl (siehe I. S. 469), durch Glühen mit S zum Theile in  $\text{MnS}$  (Vogel), durch Glühen in  $\text{PH}_3$  in Phosphormangan (H. Rose). Explodirt beim Erhitzen mit Zn (Terreil, Bl. [2] 21. 289). Verhalten gegen  $\text{HNO}_3$ , Schlesinger (Repert. 35. 74). Spectrum der durch  $\text{MnCl}_2$  grüngefärbten Flamme Simmler (P. A. 115. 431) und Müller (P. A. 128. 335).

**$\text{MnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ .** **Darstellung.** 1. Mn wird von wässriger HCl unter Entwicklung von H gelöst. — 2. Aus  $\text{MnCO}_3$  und HCl. — 3. Aus Braunstein und HCl. Die Lsg. zur Trockene gedampft, gelinde bis zum Aufhören der Entwicklung von HCl erh., hinterlässt einen Rückstand, der an  $\text{H}_2\text{O}$  nur  $\text{MnCl}_2$  abgibt.  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  wird dabei theils verflüchtigt, theils zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zersetzt, ebenso  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ;  $\text{SiO}_2$  geht in die unlösl. Form über (Evertit, Phil. Mag. 6. 193; Kolbe, J. pr. [2] 5. 445). Man kann auch nach Evertit Fe und Al aus der neutralen Rohlsg. des  $\text{MnCl}_2$  durch Kochen mit  $\text{MnCO}_3$  ausfällen. — 4. Durch Lösen von  $\text{MnS}$  in HCl. Enthält die nach 3. gereinigte Lsg. noch Co, Ni, Cu, so wird fraktionirt mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  gefällt. Die erste Fällung enthält die fremden Metalle als Sulfide neben wenig  $\text{MnS}$ , die zweite reines  $\text{MnS}$ , das reines  $\text{MnCl}_2$  liefert (Bayer, J. pr. [2] 5. 443). — 5. Braunstein wird durch Glühen in  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  und dieses feinst gepulvert durch langsames Erhitzen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in

$\text{MnCl}_2$  übergeführt, das man mit  $\text{H}_2\text{O}$  auszieht. Das Produkt ist rein, wenn man einen Ueberschuss von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  verwendet. Für die Darstellung nach 3 und 5 ist der Braunstein durch Ausziehen mit verd.  $\text{HNO}_3$  von Erdalkalikarbonaten zu befreien (Faraday).

Aus der so erhaltenen Lsg. scheidet sich das kryst. Salz  $\text{MnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  in zwei Formen aus:  $\alpha$ ) in monoklinen rosenrothen Krystallen isomorph mit  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bei langsamem Verdunsten zwischen 15 und 20° (Rammelsberg, J. 1855. 381; Handb. kryst. Chem. 45, Marignac, J. 1855. 381, abweichende Messungen bei Schabus, J. 1854. 353); weniger lösl. als die  $\beta$ -Form. Die  $\alpha$ -Krystalle entstehen auch aus heiss gesättigter Lsg. beim Abkühlen auf 0 bis 6°.  $\beta$ ) Gleichfalls monoklin, aber isomorph mit  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Diese Kryst. scheiden sich bei langsamem Verdunsten der Mutterlauge der  $\alpha$ -Krystalle aus. Anfangs klar und glänzend, werden sie an der Luft bald trüb; SG. 1,56 (John), 2,015 (Bödecker), 1,913 (Schröder), zerfliesslich, verliert über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder im Vakuum 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , bei 100° das ganze  $\text{H}_2\text{O}$ , schmilzt bei 87,6° vollkommen im Krystallwasser zu einer Lsg., die bei 106° kocht; wird beim Trocknen bei 100° basisch (Krecker). Gefrierpunktniedrigung 0,138° für je 1 g Salz in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Depression ist dem Salzgehalte der Lsg. proportional, falls man annimmt, dass das gel. Salz  $\text{MnCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  ist (Rüdorff, P. A. 116. 55; J. 1862. 20; De Coppet, A. ch. [4] 24. 526).

1 Thl. der Krystalle  $\beta$  löst sich nach Brandes:

in	0,66	0,37	0,16	0,16	0,16 Thln. $\text{H}_2\text{O}$
bei	10°	31,25°	62,5°	87,5°	106°.

Das Salz ist lösl. in Alk., unlösl. in Ae. und in Terpentinöl, die alk. Lsg. brennt roth. Die wässrige Lsg. lässt mit Cl im Lichte oder bei Gegenwart von NaCl (auch K- und Ca-Salzen) im Dunkeln  $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  fallen (Millon, C. r. 28. 42; J. 1849. 254; Sobrero und Selmi, A. ch. [3] 29. 161; J. 1850. 314) auch – unter Bildung von freiem Cl – mit ClOH (Balard).

Bei allmählichem Eintragen von Chlorkalk wird sie roth, dann violett, nun auf Zusatz von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  grün. Durch Ueberschuss von Chlorkalk wird  $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  oder auch Calciummanganit gebildet (Pearsall).  $\text{HgO}$  gibt in Kälte nach einiger Zeit, in der Wärme unter theilweiser Reduktion zu Hg einen Niederschlag (Volhard, A. 198. 332).

Bildungswärme von  $\text{MnCl}_2$  aus  $(\text{Mn}, \text{Cl}_2) = 111990$  cal., von  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  aus  $(\text{Mn}, \text{Cl}_2, 4\text{H}_2\text{O}) = 126460$  cal., aus  $(\text{MnCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}) = 14470$  cal., für die Bildung in wässriger Lsg.  $(\text{Mn}, \text{Cl}_2, \text{aq}) = 128000$  cal. Thomsen (Thermoch. Unters. III. 270, 271). Lösungswärme von  $\text{MnCl}_2$  16010 cal., von  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  1540 cal.

$\text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  wurde von Ditte (A. ch. [5] 22. 551) aus einer salzsäuren Lsg. des  $\text{MnCl}_2$  kryst. erhalten.

$\text{MnCl}_2 + \frac{5}{2}\text{H}_2\text{O}$  erhielt Sabatier durch monatelanges Stehen von  $\text{MnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Vakuum. 156 g dieses Salzes liefern in 300 g  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, bei 21° + 9100 cal. (Sabatier, Bl. 51. 88).

$2\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$  wurde von Hautz (A. 66. 280) isomorph mit dem analogen Zn-Salze in blassrothen monoklinen Prismen aus vermischten Lsgn. der Komponenten gewonnen. Lösl. in 1,5 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ , verliert 0,75 des  $\text{H}_2\text{O}$  bei 100°.



$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ , in gleicher Weise dargestellt, kleine reguläre Octaëder oder Hexaëder (Rammelsberg, J. pr. 65. 181, Pickering, Soc. 1879. 672; v. Hauer, J. pr. 63. 436), nimmt  $2\text{H}_2\text{O}$  an. Saunders (Am. 14. 127) vermochte nur  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$  in monoklinen Kryst. zu erhalten.

$\text{MnCl}_2 \cdot \text{SnCl}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , blassrothe glänzende Rhomboëder vom SG. 2,215 (Jörgensen).

$2\text{MnCl}_2 \cdot \text{MgCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  (Saunders).

$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{CdCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ , fast weisse Säulen (v. Hauer, A. W. 17. 331).

$\text{MnCl}_2 \cdot 3\text{CuO} + 3\text{H}_2\text{O}$ , apfelgrünes unlösl. Pulver, entsteht durch Kochen von CuO mit  $\text{MnCl}_2$ -Lsg. (André, Ch. C. 1888. 658).

Mercurimanganochlorid  $\text{MnCl}_2 \cdot \text{HgCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , grosse, durchsichtige, hellrothe, rhombische Säulen (v. Bonsdorff).

$\text{MnCl}_2$  bildet keine Doppelsalze mit LiCl, NaCl,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ .

Basisches Manganochlorid, Manganooxychlorid erhielt in unreiner Form Gorgeu (C. r. 94. 1425).

Manganesquichlorid  $\text{Mn}_2\text{Cl}_6$  oder Mangantetrachlorid  $\text{MnCl}_4$ . Nach Forchhammer und nach Pickering (Soc. 1878. 654; Phil. Mag. 33. 284) enthält die braune, kalt bereitete Lsg. von  $\text{MnO}_2$  in rauchender HCl, die langsam bei gewöhnlicher T., rasch beim Kochen Cl abgibt und dann  $\text{MnCl}_2$  hinterlässt, beim Verdünnen mit  $\text{H}_2\text{O}$  einen Theil des Mn als  $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ausscheidet, den anderen als  $\text{MnCl}_2$  neben freiem Cl in Lsg. lässt,  $\text{Mn}_2\text{Cl}_6$ . Niklès und auch Fischer (siehe I. S. 466) und Vernon (Ch. N. 61. 203; Phil. Mag. 31. 469) nehmen darin  $\text{MnCl}_4$  an, Berthelot  $\text{HCl}_3$  und  $\text{MnCl}_2$  oder  $\text{MnCl}_4 \cdot n\text{HCl}$ . Ein ähnliches Chlorid entsteht in schön grüner ätherischer Lsg. bei Behandlung von mit Ae. übergossenem  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Mn}_2\text{O}_4$  mit HCl-Gas bei niederer T. (Niklès, A. ch. [4] 5. 169; [4] 10. 318; J. 1865. 225; 1866; 263). Die grüne Lsg. wird beim Verdünnen mit absoluten Ae. violett oder blau. Niklès isolirte einmal daraus die Verbindung  $\text{MnCl}_4 \cdot 12(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Diese Lsg. ist sehr wenig beständig. An der Luft gibt sie HCl aus: sie wird entfärbt durch: P, Fe, Zn, Sb,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ , gibt mit  $\text{H}_2\text{O}$ , Alkalihydroxyden und -Chloriden  $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , mit KJ freies J, zersetzt PbS unter Abscheidung von S. Nach Christensen enthält die grüne ätherische Lsg. nicht  $\text{MnCl}_4$ , sondern  $\text{Mn}_2\text{Cl}_6$  (J. pr. [2] 34. 41, 35. 57, vergl. B. 1883. 2495), das ist nach Franke (J. pr. [2] 36. 31, 451) das Mangansalz der Manganchlorwasserstoffsäure —  $\text{Mn} \cdot \text{MnCl}_6$  oder  $\text{Mn} \begin{smallmatrix} \text{HCl} \\ \text{HCl} \end{smallmatrix} \text{MnCl}_4$ . Durch viel Ae. wird diese Verbindung in  $\text{MnCl}_4$  und  $\text{MnCl}_2$  zerlegt, was sich äusserlich durch den Farbenumschlag in Blau zu erkennen gibt (Franke).

Manganchlorwasserstoffsäure  $\text{H}_2\text{MnCl}_6$ , scheidet sich aus der letzt-erwähnten blauen ätherischen Lsg. beim Einleiten von trockenem HCl in grünen öligen Tropfen aus (Franke l. c.).

$\text{H}_2\text{MnOCl}_4$  (?) oder  $\text{HCl} \begin{smallmatrix} \text{HCl} \\ \text{HCl} \end{smallmatrix} \text{MnOCl}_2$  soll nach Franke (l. c.) in der rothen Lsg. enthalten sein, welche auf Zusatz von schwachem Alk. zu einer Lsg. von  $\text{MnCl}_4$  entsteht.

Manganheptachlorid  $\text{MnCl}_7$  will Dumas (Berzelius, J. 7. 112: 8.

177) durch Einwirkung von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NaCl}$  auf  $\text{KMnO}_4$  als grünes Gas, bei  $0^\circ$  als grünbraune Flüss. erhalten haben, die sich mit  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{HMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Cl}$  zersetzt. Aschoffs Analysen (J. pr. 81. 29) stimmen zur Formel  $\text{MnO}_2\text{Cl}$ . Trotzdem bleibt es zweifelhaft, ob hier Uebermanganacichlorid oder ein Gemenge eines leichtflüchtigen Manganchlorids mit einem oder mehreren der flüchtigen Manganoxyde vorliegt.

**$\text{MnCl}_2 \cdot 3\text{Mn}_2\text{O}_3$ .** Von Péan de St. Gilles (C. r. 55. 329; J. 1862. 155) als schwarzes Pulver erhalten beim Extrahiren eines bei  $250^\circ$  geschmolzenen Gemenges von  $\text{MnCl}_2$  und  $\text{NaNO}_3$  mit  $\text{H}_2\text{O}$ . Während des Schmelzens treten rothe Dämpfe auf.

**Manganochlorat**  $\text{Mn}(\text{ClO}_3)_2$  (?). Nur in Lsg. bekannt, erhalten aus  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$  und  $\text{MnSO}_4$ . Die farblose Lsg. scheidet während des Einengens bei einer gewissen Konzentration  $\text{Cl}$ ,  $\text{O}$  und  $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  aus (Wächter, J. pr. 30. 321).

**Manganoperchlorat.** Aus  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  und  $\text{MnSO}_4$  (Serulles, A. ch. 46. 305), lange zerfliessliche Nadeln, auch in abs. Alk. lösl.

## Mangan und Brom.

### Manganbromür.

Manganobromid, Einfach-Brommangan.

$\text{MnBr}_2$ ; MG. 214,32, 100 Thle. enthalten 74,43 Br, 25,58 Mn.

Wurde analog dem  $\text{MnCl}_2$  dargestellt. Sehr zerfliesslich (Berthmot, A. ch. 44. 392), gibt an Luft geglüht  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  und Brom.

**$\text{MnBr}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ,** entsteht aus Mn, Br und  $\text{H}_2\text{O}$  neben  $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Balard, J. pr. 4. 178) oder aus  $\text{MnCO}_3$  und wässriger  $\text{HBr}$  (Löwig) und Abdampfen der Lsg. in gelinder Wärme. Kleine Nadeln (Berthmot), monokline Tafeln, isomorph mit  $\text{MnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , lebhafter gefärbt und zerfliesslicher als dieses (Marignac, Arch. ph. nat. 36. 207), von stechendem Geschmacke. Schmilzt beim Erhitzen im Krystallwasser, und verliert es leicht. Die Reaktion  $(\text{Mn}, \text{Br}_2, \text{aq})$  ergibt 106120 cal. (Thomsen, Thermoch. Unters. III. 271).

**$2\text{MnBr}_2 \cdot \text{MgBr}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$**  (Saunders).

**Mercurimanganobromid**, hellrothe zerfliessliche Säulen (v. Bonsdorff), analog dem korrespondirenden Chloride zusammengesetzt.

**Mangantetrabromid**  $\text{MnBr}_4$  (?) in ätherischer grüner, leicht zersetzlicher Lsg. will Niklès (l. c.) in analoger Weise wie die entsprechende  $\text{Cl}$ -Verbindung erhalten haben.  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  und  $\text{MnO}_2$  liefern nach Niklès mit rauchender  $\text{HBr}$  Lsgn., die wenig Ae. grün färben. Die grünen Ae.-Lsgn. werden auf Zusatz von viel trockenem Ae. violett. Die grüne Lsg. löst Au (Niklès).

**Manganobromat** ist auch in Lsg. nicht haltbar.  $\text{MnCO}_3$  in wässriger  $\text{HBrO}_3$  gelöst, scheidet bald Br und sämmtliches Mn als  $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ab (Rammelsberg, P. A. 55. 66).

## Mangan und Jod.

### Manganjodür.

Manganojodid, Einfach-Jodmangan.

$\text{MnJ}_2$ ; MG. 307,88, 100 Thle. enthalten 82,20 J, 17,80 Mn.

Aus  $\text{MnCO}_3$  und wässriger HJ, nach dem Abdampfen als rosenrothe, blätterige, zerfliessliche, an der Luft sich bräunende Krystallmasse hinterbleibend (Marignac), von adstringirendem Geschmacke, bei Luftabschluss ohne Zersetzung schmelzbar. Stösst, an der Luft geglüht, J-Dampf aus und hinterlässt  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Die farblose Lsg. scheidet an der Luft eine kleine Menge brauner Flocken aus (Lassaigne). Die Reaktion ( $\text{Mn}$ , J<sub>2</sub>, aq) ergibt 75700 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. III. 271).

$\text{Mn}_2\text{J}_6$  (?), vielleicht in der dunkel gelbrothen Lsg. enthalten, die nach Lassaigne aus  $\text{MnO}_2$  und wässriger HJ in der Kälte entsteht und sich in der Wärme zu  $\text{MnJ}_2$  und J zersetzt. Uebergiesst man  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  und  $\text{MnO}_2$  mit Ae und leitet in der Kälte HJ ein, so entstehen ähnliche leicht zersetzliche Lsgn., wie unter denselben Umständen aus diesen Oxyden mit HCl u. HBr (Niklès).

**Manganjodat**  $\text{Mn}(\text{JO}_3)_2$ . 1. Durch Fällung von  $\text{NaJO}_3$  mit Manganacetat (Rammelsberg, P. A. 44. 558). — 2. Durch Versetzen von  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  in stark salpetersaurer Lsg. mit Alkalijodat und Verdunstenlassen bei 60 bis 70° (Ditte, Rech. sur l'oxide iodique, Paris 1870. 72) erhalten. Nach 1. gewonnen blassrothes Krystallpulver, nach 2. kleine, glänzende, rothe Kryst., lösl. in 200 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  (Rammelsberg), unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HNO}_3$  auch beim Kochen (Ditte). Gibt beim Glühen  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , frei von J. Kann auch durch Auflösen von  $\text{MnCO}_3$  in wässriger  $\text{HJO}_3$  erhalten werden.

**Manganoperjodat** nicht darstellbar (Rammelsberg, P. A. 134. 528; J. 1868. 169).

## Mangan und Fluor.

### Manganfluorür.

Manganofluorid, Einfach-Fluormangan.

$\text{MnFl}_2$ ; MG. 92,92; 100 Thle. enthalten 41,02 Fl, 58,98 Mn.

Scheidet sich beim Abdampfen einer Lsg. von  $\text{MnCO}_3$  in überschüssiger HF als amethystfarbiges, kryst. Pulver (Berzelius), bei passender Konzentration auch ohne Abdampfen (Brunner, P. A. 101. 264; 1857. 201) aus. Hinterbleibt beim Extrahiren einer Schmelze von  $\text{MnCl}_2$  und NaFl mit  $\text{H}_2\text{O}$  in Form röthlicher Nadelchen (Röder,

Fluorverbindungen, Göttingen 1863. 19). Lösl. in wässriger HFl, beim Glühen beständig.

$\text{MnFl}_2 \cdot \text{SnFl}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  (Marignac, A. Min. [5] 15. 221). Blassrothe, glänzende, hexagonale Prismen.

**Manganfluorürfluorid**  $\text{Mn}_3\text{Fl}_8 + 10\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{MnFl}_2 \cdot \text{Mn}_2\text{Fl}_6 + 10\text{H}_2\text{O}$ . Entsteht zuweilen bei der Darstellung von  $\text{MnFl}_4$  (Niklès, C. r. 67. 448; J. 1868. 229) aus  $\text{MnO}_2$  und wässriger HFl in Form brauner Kryst., namentlich beim Erwärmen. In  $\text{H}_2\text{O}$  braun lösl., durch viel  $\text{H}_2\text{O}$  zu einem braunen Niederschlage zersetzbar. Löst Ag unter Bildung von AgFl und  $\text{MnFl}_2$ , liefert mit Alkalikarbonaten  $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , mit KFl einen rosenrothen Niederschlag.

**Manganesquifluorid**  $\text{Mn}_2\text{Fl}_6$ . Dunkelbraune, rubinroth durchsichtige Säulen, von Berzelius durch Verdunsten einer Lsg. von  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  in überschüssiger wässriger HFl erhalten. Zerfällt mit  $\text{H}_2\text{O}$  zu basischem und saurem Salze.  $\text{NH}_3$  gibt  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Christensen findet (J. pr. [2] 36. 31) das Salz nach  $\text{Mn}_2\text{Fl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt. Nach Zusatz der entsprechenden Metallfluoride zur Lsg. des  $\text{Mn}_2\text{Fl}_6$ , eventuell Eindampfen entstehen nach Christensen (J. pr. [2] 35. 57, 161) nachfolgende Doppelsalze.

$\text{Mn}_2\text{Fl}_6 \cdot 4\text{KFl} + 4\text{H}_2\text{O}$ , von ähnlichen Eigenschaften wie das Na- und  $\text{NH}_4$ -Salz;

$\text{Mn}_2\text{Fl}_6 \cdot 4\text{NaFl}$ , rechtwinkelige Tafeln mit bisweilen abgestumpften Ecken.

$\text{Mn}_2\text{Fl}_6 \cdot 4\text{NH}_4\text{Fl}$ , ähnlich dem vorhergehenden Salze;

$\text{Mn}_2\text{Fl}_6 \cdot 2\text{AgFl} + 8\text{H}_2\text{O}$ , hinterbleibt nach Eindampfen der gemischten Lsgn. in fast schwarzen, luftbeständigen Kryst.

**Manganheptafluorid**  $\text{MnFl}_7$ . Von Wöhler durch Einwirkung von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf ein Gemenge von  $\text{KMnO}_4$  (2 Thle.) und  $\text{CaFl}_2$  (1 Thl.) in einer Platinretorte als gelbes, an der Luft violett werdendes Gas erhalten. Greift Glas an, gibt mit  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{HMnO}_4$  und HFl, löst in wässriger Lsg. Cu, Hg, Ag, nicht Au und Pt. Vielleicht liegt auch hier Uebermanganacifluorid vor (siehe  $\text{MnCl}_7$ ).

**Mangantetrafluorid**, Mangansuperfluorid  $\text{MnFl}_4$  (?). Entsteht nach Niklès (C. r. 65. 107; Ch. C. 1869. 12) aus  $\text{MnO}_2$  und wässriger HFl, auch beim Vermischen der grünen ätherischen Lsg. von  $\text{MnCl}_4$  mit konz. wässriger HFl und ist dann in der unteren braunen Flüss. enthalten. Konnte aus den Lsgn. nicht isolirt werden und ist in diesen nach Niklès als  $\text{MnFl}_4 \cdot 2\text{HFl}$ , fluormanganige Säure, Fluormanganfluorwasserstoffsäure enthalten, entsprechend dem daraus abscheidbaren Salze  $\text{MFl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ . Zersetzungen mit  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HOH}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KCl}$  u. s. w., ähnlich wie die des  $\text{MnCl}_4$ . Entfärbt Indigolsg. und wird selbst durch  $\text{FeSO}_4$  entfärbt, gibt mit KFl

$\text{MnFl}_4 \cdot 2\text{KFl}$  als rothen Niederschlag, bei  $100^\circ$  beständig; ähnliche, aber löslichere Verbindungen mit  $\text{NH}_4\text{Fl}$  und NaFl.

Aus HFl und  $\text{MnO}_2$  entsteht nach Christensen (J. pr. 34. 35) nicht  $\text{MnFl}_4$  sondern  $\text{Mn}_2\text{Fl}_6$ , und das von Niklès dargestellte Doppelsalz ist nicht  $2\text{KFl} \cdot \text{MnFl}_4$ , sondern  $4\text{KFl} \cdot \text{Mn}_2\text{Fl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

## Mangan und Schwefel.

### Mangansulfür.

#### Einfach-Schwefelmangan.

MnS; MG. 86,78; 100 Thle. enthalten 36,58 S, 63,15 Mn.

**A. Wasserfrei.** Vorkommen: Als Manganglanz (Manganblende, Alabandin) in Würfeln vom SG. 3,95, als Hüttenprodukt in magnetischen Octaëdern (Hausmann, J. 1855. 908).

**Darstellung und Bildungsweisen.** 1. Man erhitzt beliebige Manganoxyde oder  $\text{MnCO}_3$  wiederholt mit S, am besten in H (Arfvedson, H. Rose und Oesten, P. A. 110. 120; J. 1860. 644) oder glüht sie in  $\text{H}_2\text{S}$ , oder stärker im Porzellanrohre in  $\text{CS}_2$ -Dampf (Völker, A. 59. 35; Fellenberg, P. A. 50. 76; v. Hauer, Ebelmen, A. ch. [3] 25. 92; J. 1849. 592) oder glüht Mn im Dampfe von  $\text{CS}_2$  (Gautier und Hallopeau, C. r. 108. 806). — 2. Man entwässert gefälltes hydratisches (rothes) MnS durch Erhitzen in  $\text{H}_2\text{S}$ . Grünes MnS braucht nur in H bei  $105^\circ$  getrocknet zu werden (Clermont und Guiot, A. ch. [5] 12. 116). — 3. Weissglühen von  $\text{MnSO}_4$ , mit ca. 16 bis 17% Kohlepulver gemischt, im Kohletiegel (Döbereiner, Schw. 14. 208; Berthier, A. ch. 39. 252). — 4. Einwirkung einer Lsg. von Alkalisulfid auf die Lsg. eines Manganosalzes bei  $187^\circ$  (Sénarmont, A. ch. [3] 30. 140). — 5. Schneider (P. A. 151. 449) erhielt MnS kryst. durch Auslaugen einer Schmelze von 12 Thln. S, 1 Thl.  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem  $\text{MnSO}_4$  und 12 Thln. trockenem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und Trocknen des Rückstandes in H. Auch amorphes MnS wird in  $\text{H}_2\text{S}$ , auf Weissglut gebracht, kryst. (Sidot, C. r. 66. 1257; J. 1874. 196). Künstlicher Alabandin entstand nach Baubigny (C. r. 104. 1372), als eine freie Essigsäure,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  enthaltende Lsg. von  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  ges. 5 Jahre hermetisch verschlossen stehen blieb, oder aus gefällttem MnS bei  $100^\circ$ .

**Eigenschaften.** Sidot's kryst. MnS bildet hexagonale gelbgrüne Prismen, sich optisch wie künstlicher Wurtzit verhaltend (J. 1866. 4), das Schneider'sche MnS besteht aus dendritisch angeordneten Nadelchen, die selbst wieder aus regulären Octaëdern zusammengesetzt sind, und erscheint äusserlich als lebhaft grünes Krystallpulver. Sonst ist es je nach der Darstellungsart ein hell- oder dunkelgrünes, mitunter fast schwarzes Pulver; das aus Manganit gewonnene erscheint in grünen oder schwarzen Pseudomorphosen mit dem unveränderten Glanze des Manganits. Das aus  $\text{MnSO}_4$  und C dargestellte MnS ist dunkelstahlgrau, schwach metallglänzend.

Das durch Entwässerung von gefällttem rothen MnS oder durch Glühen von Mn-Oxyden in  $\text{H}_2\text{S}$  gewonnene Produkt bräunt sich schon bei gewöhnlicher T. an der Luft, das anderweitig dargestellte ist in der Kälte weniger oxydabel. MnS liefert an der Luft geglüht  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

Leicht oxydables MnS liefert mit Cl in der Hitze rasch  $\text{MnCl}_2$  und  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , anderes wird von Cl nur wenig verändert. In  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf geglüht, entsteht  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  neben H und  $\text{H}_2\text{S}$  (Regnault, A. ch. 62. 381)  $3\text{MnS} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Mn}_3\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2$ ; liefert beim Schmelzen mit  $\text{PbO}:\text{Pb}$ ,  $\text{MnO}$  und  $\text{SO}_2$  (Berthier, A. ch. 39. 252). In verd. Säuren löst es sich leicht unter  $\text{H}_2\text{S}$ -Entwicklung.

**B. Hydratisch.** a) Rothes Sulfür.  $\text{MnS} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (annähernd vakuumtrocken). Bildung. 1. Durch Wechselwirkung von Mangansalzlsgn. mit Lsgn. von Alkalisulfiden und Alkalihydrosulfiden.  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NaSH}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{KSH}$  bilden ausschliesslich rothes, Schwefelammonium unter gewissen Umständen das nachfolgende grüne, hydratische MnS. Aus sehr verd. Lsgn. wird MnS nicht roth, sondern im ersten Augenblicke weiss gefällt (Wackenroder). Ueber die Vollständigkeit der Umsetzung von  $\text{MnSO}_4$  mit  $\text{Na}_2\text{S}$  oder  $\text{NaSH}$  siehe Joulin (A. ch. [4] 30. 275), mit Schwefelammonium Fresenius (J. pr. 82. 265), Terreil (C. r. 45. 652), Classen (Fr. 8. 370). Farbloses oder gelbes Schwefelammonium allein fällt das Sulfid unvollständig, Gegenwart von Ammoniumsalzen, namentlich  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , verzögert die Fällung, macht sie aber vollständig, freies  $\text{NH}_3$  beeinträchtigt oder verhindert sie je nach seiner Menge. Das bei Gegenwart von Ammoniumsalzen fallende MnS ist schmutzigweiss, das bei Anwesenheit von  $\text{NH}_3$  fallende gelb.  $\text{H}_2\text{S}$  fällt aus Lsg. von  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  wenig, aber auffallender Weise fast mennigrothes MnS, besonders im Lichte (Völker, A. 59. 35). Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure verhindern die Bildung von MnS je nach der Natur der Säure und des fallenden Sulfids mehr oder weniger vollständig (Spiller, Chem. Soc. Qu. J. 10. 110; How, Ch. N. 19. 137; Fresenius, Qual. Anal. 13. Aufl. 139). Darstellung siehe auch Bayer (J. pr. [2] 5. 443). Bildungswärme aus  $(\text{Mn}, \text{S}, x\text{H}_2\text{O})$  46400 cal., aus  $[\text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{S}, \text{aq}]$  10,700 cal. (Thomsen, Thermoch. Unters. 3. 271).

**Eigenschaften.** Im feuchten Zustande leicht zu S,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  und wenig  $\text{MnSO}_4$  oxydirbar, in vakuumtrockenem Zustande und gepresst pyrophorisch (Clermont und Guiot, C. r. 85. 73; vergl. Hofmann, J. 1866. 857), mit Ammoniumsalzlsgn. gekocht, widerstandsfähiger. Verändert sich, bei Luftabschluss auf  $300^\circ$  erh., nicht (Clermont und Guiot) und hinterlässt beim Glühen in  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  oder für sich in einer Retorte  $\text{H}_2\text{O}$ -freies grünes Sulfid (Clermont und Guiot, A. ch. [5] 12., Berzelius). Wird zersetzt: wenig durch kochendes  $\text{H}_2\text{O}$  (Clermont und Guiot, C. r. 85. 404), leicht durch verd. Säuren, selbst Essigsäure, auch durch heisse Borsäurelsg. (Tissier, C. r. 45. 411), merklich schon in der Kälte durch feuchtes  $\text{CO}_2$ , durch letzteres unter heissem  $\text{H}_2\text{O}$  rasch (Wagner, J. 1870. 332). Setzt sich mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und organischen Ammoniumsalzen um, z. B. nach  $\text{MnS} + 4\text{NH}_4\text{Cl} = \text{MnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}$ , in der Kälte wenig, in der Hitze, und wenn die Reaktionsgase entweichen können, vollständig, in geschlossenen Gefässen unvollständig unter Herstellung eines Gleichgewichtszustandes (Clermont und Guiot l. c., bezüglich  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  auch Muck, Fr. [2] 5. 580). Ueber Löslichkeit in Schwefelammonium siehe Wackenroder. Einwirkung von  $\text{SO}_2$  siehe Berthier, Gmelin (Gmelin-Kraut, 1881. II. 2. 480); Guerout (J. 1872. 176); Ein-

wirkung von KOH Muck, Wackenroder, Clermont und Guiot, von Natriumamalgam Clermont und Guiot, von  $\text{NH}_3$  Muck (Fr. [2] 6. 6, B. 4. 449), von Salzen der Schwermetalle Anthon (J. pr. 10. 353). Während die vakuumtrockene Substanz annähernd der Formel  $\text{MnS} \cdot \text{H}_2\text{O}$  entsprechend zusammengesetzt ist, scheint die bei  $105^\circ$  in H getrocknete Verbindung nach  $2\text{MnS} \cdot \text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt zu sein (Clermont und Guiot).

b) Grünes Sulfür, vakuumtrocken annähernd  $3\text{MnS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Bildung. Entsteht aus dem rothen Sulfid bei Gegenwart von überschüssigem Schwefelammonium in der Hitze (Fresenius, J. pr. 82. 268), namentlich wenn festes  $\text{MnCl}_2$  oder  $\text{MnC}_2\text{O}_4$  mit dem Reagens zusammengebracht wird. Bei überschüssigem Manganosalz oder bei Anwendung von Sulfiden oder Hydrosulfiden des K oder Na, ebenso aus  $\text{MnCO}_3$  bildet es sich nicht, sondern bleibt das rothe Sulfid bestehen (Muck). Nach Clermont und Guiot liefert  $\text{MnCO}_3$  mit überschüssigem  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  beim Kochen, vollständig bei mehrstündigem Erhitzen unter Druck, grünes Sulfür. Die Gegenwart von Alkali- oder Ammoniumoxalat scheint der Bildung des grünen Sulfids förderlich (Muck, Clermont und Guiot, Classen, Fr. 16. 319). Nach Meineke (Z. f. ang. Ch. 1. 3) entsteht es leicht, wenn man ein Manganosalz bei Gegenwart von überschüssigem  $\text{NH}_3$  mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  in der Kochhitze füllt und einige Minuten weiterkocht. Der von Geuther (J. 1865. 226) beobachtete der Umwandlung günstige Einfluss der niedrigen T. scheint nach Muck, Clermont und Guiot nicht zu bestehen. Bezüglich der Substanzen, welche die Umwandlung fördern, siehe des Näheren bei Muck, Clermont und Guiot. Ueber technische Darstellung siehe Clermont (Bl. [3] 5. 449).

Eigenschaften. Grüne, mikroskopische, vier- oder achtseitige Täfelchen, enthält vakuumtrocken eine der Formel  $3\text{MnS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  annähernd entsprechende Menge  $\text{H}_2\text{O}$ , die es bei  $105^\circ$  abgibt; immerhin leicht, wenn auch nicht in dem Maasse wie das rothe Sulfid, oxydabel; bleibt unverändert beim Gefrieren der Flüss., in der es suspendirt ist, beim Erhitzen mit wässerigem  $\text{NH}_3$  oder  $\text{H}_2\text{S}$ ; in Ammoniumsalzen schwieriger lösl. als rothes  $\text{MnS}$ , ebenso in Essigsäure, gegen Natriumamalgam unveränderlich (Muck, Clermont und Guiot). Die Meinung Muck's, die grüne Verbindung sei Manganoxysulfür, wurde von Clermont und Guiot widerlegt. Verwendung als Farbstoff (Clermont und Guiot, Bl. [3] 5. 480).

$3\text{MnS} \cdot \text{K}_2\text{S}$  entsteht nach Völker bei anfangs gelindem Erhitzen und späterem Glühen unter Luftabschluss einer Mischung von 1 Thl.  $\text{MnSO}_4$ , 0,3 Thln. Kienruss, 3 Thln. S und 3 Thln.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und bleibt nach Auslaugen der Schmelze in dunkelrothen, glimmerartigen Blättchen zurück.

$3\text{MnS} \cdot \text{Na}_2\text{S}$  wurde von Völker ebenso dargestellt.

$2\text{MnS} \cdot \text{Na}_2\text{S}$  erhielt Schneider (J. pr. [2] 9. 209; 10. 55) durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. kryst.  $\text{MnSO}_4$  mit 6 Thln. S und 6 Thln.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Auslaugen der Schmelze mit luftfreiem  $\text{H}_2\text{O}$  in fleischfarbigen glänzenden, leicht oxydablen Kryställchen. Die analoge K-Verbindung konnte nicht erhalten werden.

**Mn<sub>3</sub>S<sub>4</sub>** wurde, verunreinigt mit Fe<sub>4</sub>S<sub>3</sub> und CaS, beim Weissglühen von Rhodanit, MnSiO<sub>3</sub>, im Dampfe von CS<sub>2</sub> erhalten. Es ist halbmessig, zersetzt H<sub>2</sub>O in der Kälte langsam, in der Siedhitze lebhaft unter Bildung von H<sub>2</sub>S und eines Hydroxydes. Schwache Säuren zersetzen das Sulfid schon in der Kälte, die so entstandenen Lsgn. geben mit Schwefelalkali einen schwarzgrünen Niederschlag (Gautier und Hallopeau, C. r. 108. 806).

**Mangandisulfid** MnS<sub>2</sub>, kommt als Hauerit in regulären Octaëdern mit SG. 3,463 vor; entsteht als amorphes, ziegelrothes Pulver beim Erhitzen von MnSO<sub>4</sub> mit Kaliumpolysulfid im zugeschmolzenen Rohre auf 160 bis 170° (Sénarmont, J. pr. 51. 385).

**Manganoxysulfür** Mn<sub>2</sub>OS, hellgrünes Pulver, durch Glühen von MnSO<sub>4</sub> in H (Arfvedson) oder CO (Stammer, P. A. 82. 136; J. 1851. 308) erhalten, verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, löst sich in Säuren unter Entwicklung von H<sub>2</sub>S.

**Manganthiosulfat**, MnS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wenig bekannt und nur in leicht zersetzlicher Lsg. Sie entsteht beim Behandeln von in H<sub>2</sub>O suspendirtem, rothem, gefälltem MnS mit SO<sub>2</sub> (Rammelsberg, P. A. 56. 305) oder aus den Lsgn. von BaS<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MnSO<sub>4</sub>. Zersetzt sich an der Luft beim Verdunsten vollständig zu S und MnSO<sub>4</sub>.

**Natriummanganthiosulfat**, 2Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·MnS<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 16H<sub>2</sub>O, fällt aus den konz. Lsgn. der beiden Salze durch Alk. und Ae. in kleinen stahlblauen Krystallen, an der Luft sich leicht unter Bildung von MnS zersetzend (Jochum, Ch. C. 1885. 642).

**Manganosulfid** MnSO<sub>3</sub> + aq, entsteht durch Einleiten von SO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O, welches MnCO<sub>3</sub> suspendirt enthält, und Kochen bis zur Ausscheidung des Salzes (John, Berthier, A. ch. [2] 7. 78) oder Stehenlassen der gekochten Lsg. in geschlossenen Gefässen, bis das Salz sich ausscheidet (Muspratt, A. 50. 280). Rammelsberg (P. A. 67. 245) erhält es durch Vermischen der Lsgn. von Mn(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> als röthlichweisses, krystallinisch-körniges Pulver. Wlösl. in H<sub>2</sub>O. Ilösl. in wässriger SO<sub>2</sub>, unlösl. in Alk. und in Ae., durch Säuren leicht zersetzlich, luftbeständig. Enthält 2 (John, Berthier, Muspratt) oder 5 Mol. H<sub>2</sub>O (Rammelsberg), nach Gorgeu (C. r. 96. 341) 3H<sub>2</sub>O, wenn bei gewöhnlicher T. aus überschüssiger H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> kryst. Dann bildet es schiefrhombische Prismen. Bei 100° kryst., enthält es 1 Mol. H<sub>2</sub>O. Löst sich in 10000 Thln. kaltem, 5000 Thln. heissem H<sub>2</sub>O (Gorgeu).

**K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·MnSO<sub>3</sub>**, kryst. in hexagonalen Tafeln beim Verdunsten einer Lsg. von MnSO<sub>3</sub> in KHSO<sub>3</sub>-Lsg. neben NaOH (Gorgeu, C. r. 96. 376).

**K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·2MnSO<sub>3</sub>**, scheidet sich aus der Mutterlauge der vorhergehenden Verbindung aus (Gorgeu l. c.).

**Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·MnSO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O** entsteht beim Eingiessen einer 20%igen Lsg. von MnCl<sub>2</sub> in eine kalt ges., auf 80° erwärmte Lsg. von Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, die etwas NaHSO<sub>3</sub> enthält, in monoklinen Prismen.

**Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·4MnSO<sub>3</sub>** entsteht, wenn die ges. Lsg. von Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> zuvor mit ihrem halben Vol. H<sub>2</sub>O versetzt wurde. Die Kryst. müssen möglichst rasch — noch warm — der Einwirkung der Mutterlauge entzogen werden.

**(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·MnSO<sub>3</sub>**, perlmutterglänzende hexagonale Tafeln, darzustellen wie das analoge K-Salz, oder durch Erhitzen der gemischten, mit SO<sub>2</sub> ges. Lsgn. der beiden Salze auf dem Wasserbade (Berglund, Bl. [2] 21. 213).



**Manganodithionat**  $\text{Mn}_2\text{S}_2\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ , rosafarbige, trikline Kryst. (Marignac) vom SG. 1,757 (Topsoë), entsteht durch Einleiten von  $\text{SO}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$ , welches Braunstein suspendirt enthält (Gay-Lussac und Welter, Berzelius, Delffs, Z. 1860. 81) und Trennung vom gleichzeitig entstandenen  $\text{MnSO}_4$  durch Kryst. oder durch Zusatz von dem Sulfate äquivalenten Mengen  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Auch durch doppelte Umsetzung zwischen  $\text{BaS}_2\text{O}_6$  und  $\text{MnSO}_4$ . Bei freiwilligem Verdunsten der Lsg. entsteht  $\text{MnS}_2\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ , rhombisch (Kraut, A. 118. 98). Bildungswärme ( $\text{Mn}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $2\text{SO}_2$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ ) 188600 cal., Lösungswärme —1930 cal. (Thomson, Thermoch. Unters. 271). Der Reaktion ( $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ , aq) entspricht die Wärmetönung 22780 cal.

**Manganosulfat**  $\text{MnSO}_4$ ; MG. 150,62; enthält  $\text{H}_2\text{O}$ -frei in 100 Thln. 42,38 O, 21,23 S, 36,38 Mn.

**Darstellung.** 1. Mit  $\text{HNO}_3$  gereinigter Braunstein wird mit gleichem Gewichte konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erh. und nach beendigter Einwirkung noch 1 Stunde geglüht, um gebildetes Ferrisulfat und Kupfervitriol in unlösl. basisches Salz bezw. Oxyd überzuführen. Die aus dem Glührückstande bereite wässrige Lsg. enthält nach dem Filtriren annähernd reines  $\text{MnSO}_4$ . Zur Entfernung von etwa noch vorhandenem Fe, Co und Cu wird  $\text{MnCO}_3$  eingetragen und in die kochende Flüss.  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet. So fallen  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ , CoS, CuS heraus (Muck, Z. 1869. 626; J. 1869. 895). — 2. Brunner (P. A. 101. 264; J. 1857. 201) stellt durch Glühen von 1 Thl. Braunstein, 4 Thln. S und 1 Thl. Holzkohle  $\text{MnS}$  dar, das durch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in noch unreines  $\text{MnSO}_4$  übergeführt wird; hierauf Oxydation mit  $\text{HNO}_3$ , Trockendampfen, schwaches Glühen, Auslaugen, mehrtägiges Stehenlassen mit  $\text{CaCO}_3$ , Filtr., Trennung des  $\text{MnSO}_4$  von  $\text{CaSO}_4$  durch Kryst. — 3. 1 Thl. Braunstein wird nach Fischer mit 4, nach Klauer mit 5 Thln.  $\text{FeSO}_4$  geglüht und mit  $\text{H}_2\text{O}$  ausgelaugt (Gmelin, 5. Aufl. II. 640). — 4. Englisches Verfahren zur Darstellung von Fe-freiem Salze: Glühen von Braunstein mit 0,1 Thl. Steinkohlenpulver in Leuchtgasretorten, Lsg. des gebildeten  $\text{MnO}$  in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Trockendampfen, Glühen, Extrahiren des reinen  $\text{MnSO}_4$  (Michaelis, 1889. IV. 500). — 5. Technische Darstellung aus einem Gemenge von Spatheisenstein und Zinkblende siehe Ch. C. 1887. 28.

Das  $\text{H}_2\text{O}$ -freie Salz hinterbleibt nach dem Erhitzen des  $\text{H}_2\text{O}$ -haltigen  $\text{MnSO}_4$  auf  $280^\circ$  (Thorpe und Watts, Soc. 1880. 113), weiss, zerreiblich, bitterlich, metallisch schmeckend. SG. 3,282 (Thorpe und Watts), 2,954 bis 2,975 bei  $4^\circ$  (Schröder), 3,246 (Pettersson). Bei schwachem Glühen beständig, hinterlässt es bei stärkerem  $\text{Mn}_2\text{O}_4$ , mit S geglüht  $\text{MnS}$  (Violi, B. 1877. 293), mit Kohle geglüht  $\text{MnS}$  und  $\text{Mn}_2\text{O}_4$ . Vergl. auch bei  $\text{MnS}$  und  $\text{Mn}_2\text{OS}$ . Bildungswärme aus ( $\text{Mn}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ) 178790 cal. Lösungswärme +13790 cal. (Thomson).

$\text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  kommt als Szmikit mit SG. 3,15 (Schröckinger, Min. Mitth. 1877. 115; J. 1877. 1295) vor. Entsteht aus  $\text{MnSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  bei  $150^\circ$  (Pettersson, Nova Acta R. Soc. Ups. 1879), bei  $194$  bis  $210^\circ$  (Graham, Phil. Mag. 6. 420), bei  $100^\circ$  (Thorpe) oder scheidet sich bei raschem Einkochen einer  $\text{MnSO}_4$ -Lsg. — ob sauer oder neutral — als schwach röthlichgelbes Pulver aus (Kühn und Ohlmann, Schw. 61. 239, Graham). SG. 2,845 (Thorpe und Watts), 2,893

(Pettersson), 3,21 (Playfair). Bildungswärme ( $\text{Mn}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) = 184760 cal., ( $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) = 5970; Lösungswärme = 7820 cal. (Thomsen).

$\text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Schmelzen von  $\text{MnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  (Brandes, P. A. 20. 556) oder beim Kochen desselben mit absolutem Alk. (Thorpe und Watts). SG. 2,526 (Thorpe und Watts). Lösungswärme 6200 cal. (Thomsen, J. 1878. 88).

$\text{MnSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus  $\text{MnSO}_4$  durch Aufnahme von  $\text{H}_2\text{O}$  an der Luft (Brandes) oder aus  $\text{MnSO}_4$ -Lsg. unterhalb der Kochhitze (Graham) oder neben  $\text{MnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  beim Kryst. der Lsg. zwischen 20 und 30° (Regnault, A: ch. 76. 200), 30 bis 40° (Marignac). Bildet weisse, undurchsichtige Rinden vom SG. 2,356 (Thorpe und Watts). Lösungswärme 4200 cal. (Thomsen l. c.).

$\text{MnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Grosse, blassrothe, durchsichtige, nach Wyroutboff (Ch. C. 1890. I. 375) mit  $\text{MgSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  isomorphe, monokline (Marignac, J. 1855. 380) Säulen, die an der Luft langsam verwittern (siehe Mulder, Scheik. Verhand. III. 3, Rotterdam 1864. 135), gibt erst bei 241° das  $\text{H}_2\text{O}$  vollständig ab, nichts an kalten Alk. und Ae., 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  an kochenden Alk. (Brandes, P. A. 20. 556). Verwandelt sich beim Erhitzen unter schwachem Knistern in ein weisses Pulver. Lösungswärme 2240 cal. (Thomsen, J. 1873. 67; 1878. 88).

$\text{MnSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  kryst. aus der Lsg. zwischen 7 und 20° (Regnault, A. ch. 76. 200), 15 und 20° (Marignac, Recherches 39), entsteht aus  $\text{MnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  bei Behandlung mit kaltem absolutem Alk. (Brandes) und fällt aus einer ges. Lsg. von  $\text{MnSO}_4$  durch Alk. als ein bald kryst. Syrup heraus (E. Classen, Pharm. Rundsch. 5. 35). Triklone Nadeln oder Blätter (Marignac, Mitscherlich, Regnault). Bildungswärme ( $\text{Mn}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $5\text{H}_2\text{O}$ ) 192540 cal., Lösungswärme 40 cal. (Thomsen, thermoch. Unters. 271).

$\text{MnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ , natürlich als Mallardit, monoklin (Carnot, C. r. 88. 1268), kryst. aus der Lsg. bei -4 bis +6° (Brandes, Regnault) in blassrothen, dem  $\text{FeSO}_4$  ähnlichen, bei 19° schmelzenden und sich dabei in  $\text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  umwandelnden Kryst. Verwittert bei 12,5 bis 15° unter Verlust von 18,6%  $\text{H}_2\text{O}$  zu einer undurchsichtigen Masse. Gibt an kalten absoluten Alk. 2, an kochenden 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  ab (Brandes).

100 Thle. lösen bei Anwendung von  $\text{MnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ :

bei T.° . . .	0	5	10	20	25	30	35	40	45
Thle. $\text{MnSO}_4$	55,4	58,2	63,8	66,3	68,5	70,4	71,9	73,1	74
bei T.° . . .	50	54	63,5	64	85	90	95	100	
Thle. $\text{MnSO}_4$	74,8	75,3	61,3	61,5	61,3	60,3	57,9	52,9	

Demnach ist ein Maximum der Löslichkeit bei 54° vorhanden. Beim Kochpunkte der ges. Lsg. d. i. 102 bis 102,9° sind in je 100 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  47,1 bis 47,7 Thle.  $\text{MnSO}_4$  gelöst (Mulder, Scheik. Verhand. III. 3. Rotterdam 1864. 135). Brandes fand zur Lsg. von 1 Thl.  $\text{MnSO}_4$  erforderlich:

bei T.° . . .	6,25	10	18,75	37,5	75	101
Thle. $\text{H}_2\text{O}$	0,883	0,79	0,82	0,67	0,69	1,079

1 Thl. des  $\text{H}_2\text{O}$ -freien Salzes löst sich bei 6,25° in 1,78 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  zu einer syropösen Lsg. Die ges. Lsg. scheidet während des

Kochens, bei 102,1°, Krusten ab, die sich in der Kälte wieder lösen (Brandes).  $\text{MnSO}_4$  ist unlösl. in absolutem und lösl. in 500 Thln. 55%igem Alk. (Brandes, vergl. Schiff, A. 118. 365). Bezüglich Löslichkeit des  $\text{MnSO}_4$  vergl. auch v. Hauer (J. 1868. 36), bezüglich SG. der Lsgn. Gerlach (J. 1866. 129), Favre und Silbermann (J. 1874. 93); Diffusion der Lsgn. Marignac (J. 1874. 40); Gefrierpunktsdepression Rüdorff (J. 1871. 35), thermoelektrische Daten Gore (J. 1878. 135), Elektrolyse von Mangansulfatlsgn. Berthelot (C. r. 93. 757). Spez. Wärme der Lsgn. Pagliani (P. A. Beibl. 6. 16), Dissoziationsspannung Müller-Erzbach (P. A. [2] 26. 409), Elektromagnetisches Drehungsvermögen Quincke (P. A. [2] 24. 606), Fluoreszenz Lecoq de Boisbaudran (C. r. 105. 45, 206).

Manganosulfat kryst. mit den Sulfaten der Metalle der Magnesiumgruppe ( $\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cu}$ ) in wechselnden Verhältnissen, in verschiedenen Krystallformen, mit verschiedenem  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalte zusammen. Siehe hierüber Rammelsberg (P. A. 91. 321) und Vohl (A. 94. 73). Mit den Alkalisulfaten bildet es Doppelsalze vom Typus  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{M}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{M}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Sie entstehen beim Kryst. der gemischten Lsgn. (siehe weiter unten und Mitscherlich, auch Marignac, J. 1856. 381). Ueber doppeltgepaarte, Mn enthaltende Doppelsulfate der Metalle der Magnesium- und Alkaligruppe siehe Vohl (A. 94. 57) und weiter unten.

**Saures Manganosulfat**,  $\text{Mn}(\text{HSO}_4)_2$ , kryst. nach Schulz-Sellac (Dissert. Berlin 1868) aus der Lsg. des  $\text{MnSO}_4$  in kochender konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei beginnender Abkühlung in asbestartigen, unschmelzbaren Prismen. Bei Anwendung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vom SG. 1,6 kryst.  $\text{Mn}(\text{HSO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$  in dünnen, perlmutterglänzenden Blättern und beim Erkalten der Mutterlauge des  $\text{H}_2\text{O}$ -haltigen Salzes unter 100°

**Uebersaures Manganosulfat**  $\text{Mn}(\text{HSO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  in kleinen Krystallblättern.

**Basisches Manganosulfat**  $3\text{MnO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (vielleicht  $\text{HO}-\text{Mn}-\text{SO}_4-\text{Mn}-\text{SO}_4-\text{Mn}-\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$ ), rhombisch, entsteht beim Eingiessen von 3- bis 5%iger Alkalilauge in einen grossen Ueberschuss einer Lsg. von  $\text{MnSO}_4$  und fortgesetztes Kochen bis zur Umwandlung des voluminösen weissen Niederschlages in ein rosenrothes Krystallpulver. Vereinigt sich mit Alkalisulfaten zu Doppelsalzen:  $3\text{MnO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{MnO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{MnO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  (Gorgeu, C. r. 94. 1425).

**Manganosulfatammoniak**  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{NH}_3$  siehe bei Mangan und Stickstoff.  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , trikline, blassrothe, glänzende, luftbeständige Kryställchen, aus den gemischten Lsgn. der beiden Salze bei 40° sich ausscheidend (Marignac, A. Min. [5] 9. 15). Lösungswärme —2914 cal. (Thomsen, J. 1878. 88). Bei 0° oder gewöhnlicher T. scheidet sich  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  in blassrothen, monoklinen, rechtwinkeligen Tafeln vom SG. 2,13 aus. Bildungswärme aus ( $\text{K}_2\text{MnSO}_4$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$ ) 12820 cal.; Lösungswärme —6430 cal. (Thomsen). SG. des in der Hitze entwässerten, aber nichtgeschmolzenen Salzes 2,954, des geschmolzenen Salzes 3,031 (Schröder). Bildungswärme von  $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$  aus ( $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) 990 cal.; Lösungswärme +6380 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters.

3. 271). Das von Mitscherlich beschriebene Salz  $K_2SO_4 \cdot MnSO_4 + 6H_2O$  ist nach Marignac nicht erhältlich. Im Uebrigen vergl. Mulder (Scheik. Verhandl. 1864. 181); Sénarmont (A. ch. [3] 33. 391); Thomson (J. pr. [2] 18. 1); Pierre (A. ch. [3] 16. 239).

$Na_2SO_4 \cdot MnSO_4 + 2H_2O$ , wahrscheinlich triklin (Marignac l. c.), blassgelbe, schiefe, rhombische Säulen (Geiger, Mag. Pharm. 11. 27) und  $Na_2SO_4 \cdot MnSO_4 + 4H_2O$ , hellrothe, monokline Tafeln, wurden wie die analogen K-Doppelsulfate erhalten (Marignac, Geiger).

$(NH_4)_2SO_4 \cdot MnSO_4 + 6H_2O$ , aus der gemischten Lsg. der Komponenten bei gewöhnlicher T. ausgeschieden, blassrosenrothe, monokline Kryst., isomorph mit der analogen Mg-, und Zn-Verbindung (John, Vogel, J. pr. 1. 195; Mitscherlich, Murmann und Rotter, A. W. 34. 148; Rammelsberg, Handb. 240).

$MgSO_4 \cdot 2MnSO_4 + 15H_2O$ , natürlich als Fauserit vorkommend. SG. 1,888, orthorhombisch (Mollner, Berg- u. Hüttenm. Z. 24. 301).

$2K_2SO_4 \cdot ZnSO_4 \cdot MnSO_4 + 12H_2O$  (Vohl).

$2[(NH_4)_2SO_4] \cdot ZnSO_4 \cdot MnSO_4 + 12H_2O$  (Vohl).

$MgSO_4 \cdot MnSO_4 + 21H_2O$  (Vohl, A. 99. 124), bildet mit  $K_2SO_4$  und  $(NH_4)_2SO_4$  Tripeldoppelsalze mit 18 Mol.  $H_2O$ .

$5CuSO_4 \cdot 2MnSO_4 + 35H_2O$ ,  $2CuSO_4 \cdot 3MnSO_4 + 25H_2O$  (Schäuffele, J. 1852. 340; vergl. auch Rammelsberg, P. A. 91. 321; Weltzien, J. 1854. 15; A. 91. 293).

$2KSO_4 \cdot CuSO_4 \cdot MnSO_4 + 12H_2O$  (Vohl, A. 94. 60).

$2(NH_4)_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot MnSO_4 + 12H_2O$ , rhombische Tafeln und Säulen (Vohl).

$3K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot CuSO_4 \cdot MnSO_4 + 18H_2O$  (Vohl).

$(NH_4)_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot CuSO_4 \cdot MnSO_4 + 18H_2O$  (Vohl).

Manganomanganisulfat,  $Mn_3(SO_4)_4 + 9H_2O$ , erhielt Frémy (C. r. 82. 475, 1231; J. 1876. 248) beim Zusammenbringen einer konz. Lsg. von  $MnSO_4$  mit überschüssiger Lsg. von Manganhyperoxydsulfat (siehe weiter unten) in hexagonalen Tafeln. Löst sich in schwach verd.  $H_2SO_4$  rosenroth. Zerfliesslich, durch Wärme,  $H_2O$  und organische Substanzen zersetzlich.

Manganisulfat  $Mn_2(SO_4)_3$  entsteht, wenn  $MnO_2$  mit konz.  $H_2SO_4$  aufs Feinste zum dünnen Brei zerrieben und allmählich auf  $138^\circ$  erh. wird, bis die Masse tief dunkelgrün und nach vorübergehender Verdickung (und Entwicklung von O) wieder dünnflüssig geworden ist. Man entfernt nun aus dem noch heissen Reaktionsprodukte die  $H_2SO_4$  vermittelst poröser Thonplatten, rührt den krümeligen Rückstand 6 bis 8mal in der erwärmten Reibschale mit  $HNO_3$  an und entfernt diese jedesmal mittelst poröser Thonteller. Schliesslich trocknet man rasch bei  $130^\circ$ . Die Operationen müssen bei der sehr grossen Zerfliesslichkeit der Verbindung sehr rasch durchgeführt und das Produkt vor Feuchtigkeit sorgfältig geschützt aufbewahrt werden. In gleicher Weise ist die Verbindung auch aus  $Mn_2O_3(OH)_2$  darstellbar (Carius, A. 98. 53). Franke (J. pr. [2] 36. 451) gewinnt dasselbe Salz durch Erhitzen von 8 g  $KMnO_4$  mit 100 g konz.  $H_2SO_4$  bis zur Zersetzung der intermediär entstandenen Verbindung  $Mn(SO_4)_{11} \cdot H_2SO_4$ . Franke drückt die Konstitution der Verbindung durch  $Mn \begin{smallmatrix} \text{SO}_4 \\ \text{II} \\ \text{SO}_4 \end{smallmatrix} \text{MnSO}_4$  aus. Dunkelgrünes, amorphes, noch bei  $160^\circ$  beständiges Pulver. Bei hoher T. tritt allmählich, beim Glühen

leicht Zerfall in  $\text{MnSO}_4$ , O und  $\text{SO}_3$  ein. Zerfliesst an der Luft sehr bald zu einem zähen, klaren, violetten Liquidum, das sehr bald  $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$  ausscheidet. Grössere Massen werden, ohne violett zu zerfliessen, schwarz und bröckelig, dann braun.  $\text{H}_2\text{O}$  und verd. Säuren erwärmen sich stark mit dem Salze, färben es dunkelbraun und zersetzen es, besonders rasch in der Wärme zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$ . Durch schwach wässrige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird ein basisches Manganisulfat als rothbraunes Pulver abgeschieden. In kalter konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unlösl. mit blassvioletter Farbe, in kalter konz.  $\text{HNO}_3$  unlösl., in kalter rauchender  $\text{HCl}$  zur braunen, Cl entwickelnden Flüss. lösl. Entwickelt, mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stark erh., O und bildet dabei  $\text{MnSO}_4$ . Wirkt auf organische Substanzen oxydirend, in der Wärme heftig, bei raschem Erhitzen explosionsartig unter Erglühen (Carius, A. 98. 53).

**Manganalaunsäure**  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  (nach Franke  $\text{Mn} \begin{smallmatrix} \text{SO}_4 \\ \text{SO}_4 \end{smallmatrix} \text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Mn} \begin{smallmatrix} \text{SO}_4 \\ \text{SO}_4 \end{smallmatrix} \text{Mn} \begin{smallmatrix} \text{SO}_4\text{H} \\ \text{SO}_4\text{H} \end{smallmatrix} + 4\text{H}_2\text{O}$ ).

In 100 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  werden unter Umschwenken 8 g  $\text{KMnO}_4$  eingetragen und allmählich auf  $100^\circ$  erwärmt; nach dem Erkalten giesst man die grüne Flüss. vom ausgeschiedenen rothbraunen Krystallbrei ab, entfernt die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch Absaugen und Waschen mit Alk. und Ae. und trocknet. Zerfällt beim Erhitzen in grünes  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , liefert mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  braunes kryst.  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (nach Franke  $\text{Mn} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{Mn} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  d. i. das Manganosalz der (ortho-)manganigen Säure  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  (Franke, J. pr. [2] 36. 451).

$\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ , erhält Franke (J. pr. [2] 36. 461), indem er zu der schwach grün gefärbten konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , aus welcher sich die Verbindung  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  ausgeschieden hat, noch etwas  $\text{H}_2\text{O}$  hinzufügt und nach Zusatz von 8 g  $\text{KMnO}_4$  erwärmt, bis sich unter Entwicklung von O das rothbraune Salz kryst. abscheidet. Es verhält sich im Allgemeinen wie  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ .

**Kaliummanganalaun**  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 + 24\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Abdampfen einer gemischten Lsg. von Manganomanganisulfat und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  in gelinder Wärme bis zur Syrupkonsistenz und scheidet sich beim Erkalten in dunkelvioletten Octaëdern aus. Durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzlich (Mitscherlich).

**Ammoniummanganalaun**  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 + 24\text{H}_2\text{O}$  wird in dunkelrothen Krystallen erhalten, wenn man einer Lsg. von  $\text{MnO}_2$  in heisser konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zusetzt. Kryst. nur aus sehr saurer Lsg.  $\text{H}_2\text{O}$  scheidet  $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$  aus (Mitscherlich).

$2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$  entsteht, wenn die Lsg. entsprechender Mengen der beiden Sulfate in möglichst wenig  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $250^\circ$  erh. und in kleinen Portionen eine Mischung von gleichen Vol. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  eingetragen wird. Unter diesen Umständen oxydirt sich das  $\text{MnSO}_4$  höher, die ursprünglich farblose Lsg. wird violett und scheidet einen schön blauen, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. Niederschlag des Doppelsulfats aus (Starck, C. r. 86. 1349).

„**Basischschwefelsaures Manganhyperoxyd**“  $\text{MnO}_2 \cdot \text{SO}_3$ , ein schwarzer Niederschlag, der entsteht, wenn die Lsg. des nachfolgenden sauren Manganhyperoxydsulfats in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  längere Zeit der Luft ausgesetzt bleibt oder besser mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ges. wird (Frémy, C. r. 82. 75).

„**Saures Manganhyperoxydsulfat**“. 1 Thl.  $\text{KMnO}_4$  wird mit einem Gemenge von 5 Thln. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 1,5  $\text{H}_2\text{O}$  zusammengebracht und die sich ausscheidende ölige  $\text{HMnO}_4$  während mehrerer Tage der freiwilligen Zersetzung überlassen. Nach Beendigung der O-Entwicklung soll nach Frémy die tief gelb gefärbte Flüss. die obgenannte Verbindung enthalten. Eine gleiche Lsg. entsteht durch Einwirkung von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf  $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , jedoch weniger leicht (Frémy l. c.).

$2\text{Mn}_5(\text{SO}_4)_8 \cdot 5\text{K}_2\text{SO}_4$ , vielleicht  $3\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{K}_2\text{SO}_4$ , nach Franke (J.pr.[2]36.171)  $\text{Mn} \begin{smallmatrix} \text{SO}_4 \\ \text{SO}_4 \end{smallmatrix} > \text{Mn} \begin{smallmatrix} \text{SO}_4 \\ \text{SO}_4 \end{smallmatrix} > \text{Mn} \begin{smallmatrix} \text{SO}_4 \\ \text{SO}_4 \end{smallmatrix} > \text{Mn} \begin{smallmatrix} \text{SO}_4 \\ \text{SO}_4 \end{smallmatrix} > \text{Mn}$ .  $5\text{K}_2\text{SO}_4$  entsteht unter Bildung von O und  $\text{MnO}_3$ , wenn man  $\text{KMnO}_4$  in kleinen Antheilen in warme, etwas  $\text{H}_2\text{O}$  enthaltende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  einträgt, so lange sich noch etwas löst, erwärmt, von der kryst., bordeauxrothen Ausscheidung abgiesst, diese mit Alk., dann mit Ae. wäscht und auf dem Sandbade in mässiger Wärme trocknet. Lösl. in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit brauner, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beim Erwärmen mit blauvioletter Farbe, zersetzt sich mit viel  $\text{H}_2\text{O}$  vorerst zu  $\text{Mn}_3\text{O}_8$  ( $= 3\text{MnO}_2 \cdot 2\text{MnO}$ ) und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Bei längerem Stehen mit dem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthaltenden  $\text{H}_2\text{O}$  entstehen 2 Mol.  $\text{MnSO}_4$  und 3 Mol.  $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (siehe auch  $\text{Mn}_3\text{O}_8$ ).

## Mangan und Stickstoff.

**Manganonitrit** in fester Form nicht darstellbar, weil die Lsg.  $\text{Mn}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$  ausscheidet (Lang, J. 1862. 99); wird von Mitscherlich als ein zerfliessliches Salz beschrieben.

**Manganonitrat** entsteht aus  $\text{MnCO}_3$  und  $\text{HNO}_3$ , aus  $\text{MnO}_2$  und  $\text{HNO}_3$  nur bei Gegenwart einer reduzierenden Substanz oder im Sonnenlichte (John, Scheele), aus  $\text{MnO}_2$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  bei ca.  $200^\circ$  (siehe  $\text{MnO}_2$ ), aus Mn und  $\text{HNO}_3$ . Kryst. aus  $\text{HNO}_3$  farblos, monoklin als  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (Hannay, Soc. 1878; Millon, C. r. 14. 905) in weissen längsgestreiften Nadeln vom S  $25,8^\circ$  (Ordway, Sill. [2] 27. 14; J. 1859. 114, vergl. Lührs, Gmelin-Kraut 1881. II. 2. 501), SG. bei  $21^\circ$  1,8199 (Ordway). Bildungswärme aus (Mn,  $\text{O}_2$ ,  $2\text{NO}_2$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ ) 157700 cal., Lösungswärme — 6150 cal. (Thomsen, Therm. Unters. 3. 271). Bildungswärme von  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  in wässriger Lsg. aus  $[\text{Mn}(\text{OH})_2, 3\text{HNO}_3 \text{ aq}]$  22950 cal. (Thomsen). Die geschmolzenen Kryst. sieden bei  $129,5^\circ$  unter allmählicher Ausscheidung von  $\text{MnO}_2$ . Llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. Gefrierpunktsdepression = 0,116 für 1 g Subst. in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$ , proportional dem Gehalte der Lsg., wenn im Salze 12 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  angenommen werden (Rüdorff). SG. der Lsg. siehe bei Oudemans (Fr. 7. 419; J. 1868. 29). Die Lsg. scheidet schon auf dem Wasserbade und bei gewöhnlicher T. im Sonnenlichte  $\text{MnO}_2$  aus (Lührs l. c.). Zersetzung mit  $\text{HCl}$  siehe bei Thomas (Soc. 1878. 367). Schultz-Sellack (Z. 1870. 646; J. 1870. 334) erhielt  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  in Form von Krystallschuppen aus der Lsg. in konz.  $\text{HNO}_3$  im Vakuum. Ditte (B. 12. 2270) erhielt durch Eindampfen der Lsg. in starker  $\text{HNO}_3$  ein Salz mit gleichem  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt und beim Lösen des stark erh. Salzes in heisser konz.  $\text{HNO}_3$  bis zur Sättigung nach dem Erkalten  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

**Basisches Manganonitrat.**  $2\text{MnO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$ , Gorgeu (C. r. 94. 1425).

**Manganinitrat**, nicht erhältlich aus  $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$  und  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$  und  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{AgNO}_3$  (Barfoed, Gmelin-Kraut, 1881. II. 2. 502).

**Manganamidofulfonat**  $\text{Mn}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , rosenrothe Krystallmasse in  $\text{H}_2\text{O}$  sehr lösl. (Berglund, Bl. [2] 29. 425) aus  $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$  und  $\text{MnSO}_4$ .

**Mangansulfatammoniak**  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{NH}_3$ , aus  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem  $\text{MnSO}_4$  durch Sättigung mit  $\text{NH}_3$ ; weisses Pulver, bei längerem Aufbewahren bräunlich, dunstet  $\text{NH}_3$  an der Luft ab, zerfällt beim Glühen in  $\text{MnSO}_4$  und  $\text{NH}_3$ . Gibt mit  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{Mn}(\text{OH})_2$  (Rose, P. A. 20. 148).

## Mangan und Phosphor.

**Phosphormangan**  $\text{Mn}_6\text{P}_2$ , aus Mn und P bei beginnender Rothglut unter Feuererscheinung. SG. 4,94, unlösl. in  $\text{HCl}$ , lösl. in  $\text{HNO}_3$  (Schrötter, A. W. 1849. 1. 305). Ein anderes (?) Phosphormangan als schwarzes metallglänzendes Pulver, in  $\text{HCl}$  unlösl., erhielt Rose (P. A. 24. 335) aus  $\text{MnCl}_2$  und  $\text{PH}_3$  in der Wärme. — Von nicht konstanter Zusammensetzung wird Phosphormangan erhalten durch Schmelzen von 10 Thln. geglühten  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ , 3 Thln. Kienruss und 2 Thln. Borax im Kohletiegel bei Gusseisenschmelzhitze oder von 10 Thln. Knochenasche, 5 Thln. Quarz und 3 Thln. Kienruss bei gleicher T., in letzterem Falle als spröder, kryst. Regulus von Gusseisenfarbe und SG. 5,95 mit 82% Mn und 18% P, unzweifelhaft ein Gemenge, vielleicht von  $\text{Mn}_3\text{P}_2$  und  $\text{Mn}_7\text{P}_2$ , dessen einer Bestandtheil durch  $\text{HCl}$  unter Bildung von  $\text{PH}_3$  gelöst wird, während  $\text{Mn}_7\text{P}_2$  (?) ungelöst bleibt (Merkel und Wöhler, A. 86. 371). Struve (J. pr. 79. 321) gewann ein dem grauen Gusseisen ähnliches, sehr sprödes, an der Luft unveränderliches Produkt, anscheinend ein Gemenge von  $\text{Mn}_3\text{P}_2$  und  $\text{Mn}_4\text{P}_2$ , durch Glühen von Manganopyrophosphat im mit Zuckerkohle gefütterten Tiegel im Gebläseofen. Struve's Produkt löst sich leicht unter Feuererscheinung in  $\text{HNO}_3$ , nur zum Theile in  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , leicht in  $\text{J} + \text{H}_2\text{O}$ . Bezüglich anderer Darstellungen vergl. Pelletier, sowie Troost und Hautefeuille (A. ch. [5] 9. 60, 65, 69).

**Manganohypophosphit**, als amorphe Salzmasse aus  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  und Manganoalat von H. Rose (P. A. 12. 87), als rosenrothe, luftbeständige, glänzende Skalenoëder von der Zusammensetzung  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$  aus  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  und  $\text{MnSO}_4$  von Wurtz (A. ch. [3] 16. 195) erhalten. Nach Rammelsberg, Darstellung wie Wurtz, anscheinend monokline Säulen (A. B. 1872. 436).

**Manganophosphit**  $2\text{MnHPO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , durch Fällung von  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$  mit einem Manganoalat erhalten (Rose P. A. 9. 33, 224; Rammelsberg, P. A. 131. 376). Röthlichweisses, lockeres Pulver, wird bei  $200^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$ -frei. Das trockene Salz zersetzt sich, in einer Retorte geglüht, nach:  $7\text{MnHPO}_3 = 3\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{MnP} + 7\text{H}$  (Rose, Rammelsberg).

**Neutrale Manganoorthophosphate.**  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$  entsteht beim Glühen eines der  $\text{H}_2\text{O}$ -haltigen Orthophosphate und nach Struve bei andauern-dem Weissglühen von  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  in trockenem  $\text{H}$ :  $3\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 2\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{P}_2\text{O}_5$  (J. 1860. 73).

$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ , aus  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  durch Erhitzen mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $250^\circ$  (Debray, A. ch. [3] 61. 434; J. 1860. 72).

$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , natürlich als Reddingit, rhombisch. Entsteht beim Kochen von  $\text{MnCO}_3$  mit überschüssiger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in kleinen glänzenden Krystallkörnern, auch beim Erhitzen von  $\text{MnHPO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf 100 bis  $140^\circ$  (Debray, widersprochen von Erlenmeyer und Heinrich, siehe weiter unten).

$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , beim Trocknen des  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\frac{1}{2}$  bis  $5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entstehend (Erlenmeyer und Heinrich, A. 190. 208).

$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\frac{1}{2}$  bis  $5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (je nach der Feuchtigkeit der Luft) erhalten von Erlenmeyer und Heinrich durch Behandlung von  $\text{MnHPO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , so lange dieses noch saure Reaktion annimmt. Verwittert neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu  $\text{MnPO}_4 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ , durch Fällung von  $\text{MnSO}_4$  mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Berzelius) als weisser amorpher Niederschlag (Heintz, J. 1847 und 1848. 342) erhalten, verliert neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3,5, bei  $100^\circ$  4 Mol., beim Glühen das ganze  $\text{H}_2\text{O}$ . Wlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , unlösl. in Alk., llösl. in stärkeren Mineralsäuren,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , Essigsäure, theilweise in  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , bernsteinsaurem Ammonium in der Kälte oder in der Hitze. Beständig gegen  $\text{H}_2\text{O}$  und gegen ges. Lsg. von  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Wird durch  $\text{NaHPO}_4$  in  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  umgewandelt (Erlenmeyer und Heinrich, Berzelius, Joulin, A. ch. [4] 30. 272. Gerland, J. pr. [2] 4. 97; Wittstein, Braun, Fr. 7. 340).

**Saure Manganoorthophosphate.**  $\text{Mn}_3\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ , mikroskopische Prismen, durch Kochen von  $\text{MnHPO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  bis zum Aufhören der sauren Reaktion erhalten (Erlenmeyer und Heinrich), in grösseren, monoklinen, luftbeständigen Krystallen, durch mehrstündiges Kochen der bei Darstellung von  $\text{MnHPO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  abfallenden sauren Mutterlauge am Rückflusskühler (Erlenmeyer und Heinrich, Haushofer, A. 190. 201).

$\text{MnHPO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Nach Fällung von  $\text{MnSO}_4$  mit geringem Ueberschusse von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  wird die Flüss. mitsammt dem Niederschlage in zwei gleiche Theile getheilt, der eine bis eben zur Lsg. der Fällung mit  $\text{HCl}$  oder  $\text{HNO}_3$  versetzt und dann der andere hinzugefügt. Im Verlaufe von zwei Tagen ist der Niederschlag in  $\text{MnHPO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  umgewandelt (Büdecker, A. 69. 206, Erlenmeyer und Heinrich). Heintz kocht  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  mit zur Lsg. unzureichender Menge  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , wobei es sich in  $\text{MnHPO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  umwandelt, das ungelöst zurückbleibt und in  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , das in Lsg. geht und abgegossen wird. Andere Bildungsweisen bei Erlenmeyer und Heinrich, Heintz, Debray. Bildet kaum blassroth gefärbte, rhombische, sechseckige, glasglänzende Tafeln (Haushofer l. c.), verliert bei  $100^\circ$   $\frac{5}{6}$  des Krystallwassers, das letzte halbe Mol. bei  $200^\circ$  (Erlenmeyer und Heinrich, Heintz), daher dem Salze auch die Formel  $\text{Mn}_3(\text{HPO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  zuertheilt wird (Gmelin-Kraut, 1881. II. 2. 477). Gibt beim Glühen  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Wird durch öfter erneutes kaltes  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$



+ 7H<sub>2</sub>O (Debray), durch kochendes H<sub>2</sub>O in Mn<sub>3</sub>H<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> + 4H<sub>2</sub>O (Erlenmeyer und Heinrich) umgewandelt.

**Mn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O.** Man löst Mn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 7H<sub>2</sub>O oder ein anderes Trimanganophosphat in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und verdampft bis zur Kryst. (Heintz). Erlenmeyer und Heinrich lösen MnS in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, zerreiben die nach dreiwöchentlichem Stehen an warmem Orte ausgeschiedenen Krystallkrusten und verdrängen die Mutterlauge aus denselben durch absol. Ae. Wird auch durch starkes Erhitzen von Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> erhalten (Heintz). Vierseitige Prismen, verliert die Hälfte des Krystallwassers bei 100°, die andere Hälfte beim Glühen (Erlenmeyer und Heinrich), lösl. in H<sub>2</sub>O unter Zersetzung zu MnHPO<sub>4</sub> und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, welche letztere etwas von dem unzersetzten Salze gelöst enthält.

**Ammoniummanganorthophosphat** NH<sub>4</sub>MnPO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O, aus MnCl<sub>2</sub> und Na<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> (Braun, Fr. 1868. 333). Oder man fällt MnCl<sub>2</sub> mit Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, versetzt mit HCl, bis sich der Niederschlag in der Flüss. eben löst, erh., übersättigt rasch mit NH<sub>3</sub> und lässt verschlossen stehen. Nach einiger Zeit hat sich der anfänglich entstandene Niederschlag von Mn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 7H<sub>2</sub>O in röthlichsilberglänzende Blättchen des Doppelsalzes umgewandelt (Otto, Schw. 66. 288; Heintz, P. A. 74. 449; Gibbs, J. 1867. 845). Lösl. in 32092 Thln. kaltem, in 20122 kochendem H<sub>2</sub>O und 17755 Thle. 4%iger NH<sub>4</sub>Cl-Lsg.

**Manganowagnerit** Mn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.MnCl<sub>2</sub>, durch Erhitzen von Ammoniumphosphat mit einem Ueberschusse von MnCl<sub>2</sub> zur lebhaften Rothglut und Ausziehen mit H<sub>2</sub>O in verfilzten Kryst. erhalten (Deville und Caron, A. ch. 67. 459).

**Manganapatit** 3Mn<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.MnCl<sub>2</sub>, entsteht durch Schmelzen von 2 Thln. MnFl<sub>2</sub>, 5 Thln. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> und überschüssigem MnCl<sub>2</sub> im Tiegel aus Gaskohle. Ditte (C. r. 96. 846) hat auch den analogen gebromten Manganapatit dargestellt.

**Neutrales Manganopyrophosphat** Mn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + 3H<sub>2</sub>O, aus MnSO<sub>4</sub> und Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, amorpher, weisser Niederschlag (Schwarzenberg, A. 65. 133), lösl. im Ueberschusse von Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, noch leichter lösl. in K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, nicht in MnSO<sub>4</sub> (Schwarzenberg, H. Rose, Pahl, J. 1873). Hinterlässt bei 120° Mn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + H<sub>2</sub>O, beim Glühen Mn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Schwarzenberg, Heintz, Bödecker, Debray). Das H<sub>2</sub>O-freie Salz entsteht ausserdem durch Glühen von MnHPO<sub>4</sub> und MnNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>. SG. bei 20° 3,5847, bei 26° 3,5742 (Lewis, Sill. [3] 14. 281).

**K<sub>2</sub>MnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>**, durch Schmelzen von KPO<sub>3</sub> mit MnO (Ouvrard, C. r. 106. 1729).

**K<sub>3</sub>MnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + 8H<sub>2</sub>O** und **Mn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.2K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + 10H<sub>2</sub>O.** Darstellung wie die der Na-Doppelsalze (Pahl, B. 187C. 1465).

**K<sub>4</sub>MnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.MnO**, durch Schmelzen entsprechender Menge von KPO<sub>3</sub> und MnO (Ouvrard l. c.).

**MnNa<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>**, fleischfarbige Prismen (Wallroth).

**Wasserhaltige Natriummanganopyrophosphate.** 3Mn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.2Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + 24H<sub>2</sub>O und Mn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + 9H<sub>2</sub>O sind von Pahl und die Verbindung **NH<sub>4</sub>NaMnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + 3H<sub>2</sub>O** von Otto dargestellt worden. Zur Gewinnung der letzteren verfährt man wie bei der Darstellung von Ammoniummanganorthophosphat, nur ersetzt man das Dinatriumorthophosphat durch eine Lsg. von Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

**Saures Manganopyrophosphat**  $\text{MnH}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$ , entsteht aus der heiss konz. Lsg. von  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  in Oxalsäure beim Erkalten in mikroskopischen, rhombischen Prismen. Statt Oxalsäure auch mittelst  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , jedoch weniger leicht rein zu erhalten (Pahl).

**Manganodimetaphosphat**  $\text{MnP}_2\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Eine Lsg. von Ammoniumdimetaphosphat  $(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_6$ , mit überschüssigem  $\text{MnCl}_2$  versetzt, nöthigenfalls auch mit Alk., scheidet nach einiger Zeit das Salz in röthlichen, rundlichen Kryst. aus; hinterlässt beim Glühen  $\text{Mn}(\text{PO}_3)_2$  (Fleitmann, P. A. 78. 257). Das  $\text{H}_2\text{O}$ -freie Salz ist ein röthlich-weisses, schwer schmelzbares Pulver, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und verd. Säuren, lösl. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Wird von Alkalisulfiden wenig verändert (Fleitmann). Es entsteht auch aus  $\text{MnSO}_4$  und überschüssiger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  beim Erhitzen auf  $316^\circ$  (Madrell, A. 61. 58).

**$\text{MnP}_2\text{O}_6 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$** , an der Luft verwitternd (Fleitmann, P. A. 78. 346).

**Manganotrimetaphosphat**  $\text{Mn}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_3 + 11\text{H}_2\text{O}$ , scheidet sich aus den vermischten Lsgn. von Natriumtrimetaphosphat und  $\text{MnCl}_2$  nach einiger Zeit in schiefen, anscheinend triklinen Prismen aus, wösl. in heissem und kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , wösl. in kalter, llösl. in heisser  $\text{HCl}$ . Gibt mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  erst beim Kochen eine Fällung, mit kaltem  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{NaOH}$  erst nach einigem Stehen, rascher in der Wärme (Lindbom, Lund's Univers. Arsskr. 1874).

**Manganoexametaphosphat**. ölige Fällung aus  $\text{MgSO}_4$  und Natriumhexaphosphatlsg., im Ueberschuss des Fällungsmittels lösl. (H. Rose, P. A. 76. 4).

Alle Manganophosphate werden, mit  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{PbO}_2$  geschüttelt, grauviolett und geben auf Zusatz von  $\text{HCl}$  eine rothviolette Flüss. (Braun, Fr. 7. 340).

**Neutrales Manganiorthophosphat**  $\text{Mn}_2(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , ein grünlich-grauer Niederschlag, der beim Erhitzen von Manganiacetat mit Orthophosphorsäure entsteht und auch durch Versetzen einer heissen Lsg. von Orthophosphorsäure in der dreifachen Menge  $\text{H}_2\text{O}$  mit einer konz. Lsg. von  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  gewonnen werden kann (Christensen, J. pr. [2] 28. 1). Die erforderliche Lsg. von Manganiacetat bereitet Christensen durch mehrtägige Einwirkung von 150 bis 200 cem Eisessig auf 4 bis 5 g lufttrockenes Manganhydroxyduloxyd in der Kälte. Erhitzen auf  $100^\circ$  und Filtr. Christensen's Manganiphosphat ist äusserlich wenigstens jenem gleichgefärbten Niederschlage ähnlich, den Laspeyres (J. pr. [2] 15. 320) erhielt, als er die bei  $100$  bis  $110^\circ$  dargestellte Lsg. von  $\text{MnO}_2$  in syrupdicker  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  versetzte und im Wasserbade erhitzte. Laspeyres' sonst nicht genauer untersuchtes Phosphat ist in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. und liefert mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  nur  $\text{H}_2\text{O}$ -freies (?) grünes  $\text{MnS}$ , Syrupförmige  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , bei  $100$  bis  $110^\circ$  damit gesättigt und auf dem Sandbade konz., liefert bis 0,25 mm grosse, heiss amethystfarbige, kalt dunkelrubinrothe, stark glänzende, doppeltbrechende, sechsseitige Tafeln oder tafelförmige Rhomboëder eines anderen, nicht genauer bekannten Phosphats. Rose (P. A. 105. 289; Ch. C. 1859. 11) erhielt eine saure Lsg. von Manganiphosphat durch Erhitzen von  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  oder  $\text{MnO}_2$  mit syrupförmiger  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , bis die Säure anfängt zu verdampfen, und Ausziehen der heiss blauen, kalt purpurfarbigen Schmelze mit 6 Vol. kaltem

$H_2O$ . Diese Lsg., wie  $KMnO_4$  gefärbt, ist selbst in der Kochhitze haltbar (vergl. Kobell, Ch. C. 1859. 689, Barreswill, C. r. 44. 677; Hermann, P. A. 74. 303). Ueber das Absorptionsspectrum derselben siehe Hoppe-Seyler (J. pr. 90. 303).

**Saures Manganypyrophosphat**  $Mn_2(HP_2O_7)_2$  erhielt Christensen aus der Lsg. des neutralen Manganyphosphates in geschmolzener  $H_3PO_4$  durch 24stündiges Erhitzen auf 170 bis 190° als penséefarbigen Niederschlag.

**Manganinatriumpyrophosphat**  $Mn_2Na_2(P_2O_7)_2 + 10H_2O$  wurde durch Zusatz von  $Na_4P_2O_7$  zu Manganiacetat erhalten (Christensen l. c.).

**Manganophosphaminat** wird aus einer Manganosalzlsg. durch phosphaminsaures Ammonium als weisser, voluminöser Niederschlag, unlösl. in  $NH_3$ , gefällt (Schiff, A. 103. 172, vergl. Gladstone und Holmes, Soc. [2] 2. 225).

## Mangan und Arsen.

**Arsenmangan** findet sich beiläufig nach  $Mn_2As$  zusammengesetzt natürlich vor (Kane, P. A. 19. 145).

**Manganoarsenit**  $Mn_3(AsO_4)_2 + 5H_2O$ , blassrosenrother Niederschlag, an der Luft rasch nachdunkelnd, entsteht durch Fällung von Manganosalzlsgn. mit neutralem Ammoniumarsenit (Stein, A. 74. 218).

**Neutrales Manganoarseniat** entsteht durch Fällung von  $MnCl_2$ -Lsg. mit Natriumarseniat. Aus  $MnSO_4$  und neutralem Natriumarseniat entsteht bei 175°  $Mn_3(AsO_4)_2 + H_2O$  in braunen Nadelchen (Coloriano, C. r. 103. 273; Bl. 45. 709).

**Saure Manganoarseniate.**  $MnHASO_4$  entsteht durch Sättigung von  $H_3AsO_4$  mit  $MnCO_3$ .  $Mn(H_2AsO_4)_2$  entsteht wie das vorhergehende Salz, jedoch bei Ueberschuss von  $H_3AsO_4$ ; rechtwinkelige Täfelchen, llösl. in  $H_2O$  (Schiefer, Z. f. d. ges. Naturw. Berlin. 23. 347; vergl. Scheele, Opusc. 2. 66).  $HMnAsO_4 + H_2O$ , durch Kochen einer Lsg. von  $MnCO_3$  in  $H_3AsO_4$  bis zur Umwandlung der anfänglichen rosafarbenen Gallerte in Prismen erhalten (Coloriano, C. r. 103. 273; Bl. 45. 709), geht durch Kochen mit  $H_2O$  in  $2As_2O_5 \cdot 5MnO + 5H_2O$ , durch  $H_2O$  im zugeschmolzenen Rohre in  $2As_2O_5 \cdot 5MnO + 2H_2O$  über.

**Ammoniummanganoarseniat**  $MnNH_4AsO_4 + 6H_2O$ , durch Fällung einer mit  $NH_3$  übersättigten Lsg. von  $H_3AsO_4$  erhalten, ist kryst. Anfangs entsteht hydratisches Manganarseniat, das sich allmählich in das kryst. Doppelsalz umwandelt (Otto, J. pr. 2. 414).

**Manganarsenwagnerit**  $Mn_3(AsO_4)_2 + MnCl_2$ , durch Zusammenschmelzen von Ammoniumarseniat mit  $MnCl_2$  (Lechartier, A. 58. 259).

**Manganarseniat**  $Mn_2(AsO_4)_2 + 2H_2O$  wurde analog dem Manganyphosphat erhalten (Christensen, J. pr. [2] 28. 1). Graues Pulver.

**Zweifach-Schwefelarsenmangan**, dunkelrother Niederschlag (Berzelius).

**Manganosulfarsenit** erhielt Berzelius durch Fällung neutraler Manganosalzlsgn. mittelst  $Na_3AsS_4$  als einen nach dem Trocknen pomeranzengelben Niederschlag; hinterlässt, bei Luftabschluss geglüht,  $MnS$ , während  $As_2S_3$  entweicht.

**Manganosulfarseniate** verschiedener Zusammensetzung siehe bei Berzelius.

## Mangan und Antimon.

**Antimonmangan** wurde von Troost und Hautefeuille (A. ch. [5] 9. 60, 65, 69; J. 1876. 87) durch Erhitzen von Kohlenstoffmangan mit Sb erhalten.

**Manganoantimoniat**  $\text{Mn}(\text{SbO}_3)_2$ , durch Fällung von  $\text{MnCl}_2$  mit  $\text{KSbO}_3$ , weisser wösl. Niederschlag (Berzelius).

**Manganosulfantimoniat** entsteht durch Fällung von  $\text{MnSO}_4$  mit einer Lsg. von sulfantimonsaurem Na als leicht oxydabler, rothbrauner Niederschlag (Rammelsberg, P. A. 52. 193).

## Mangan und Kohlenstoff.

**Kohlenstoffmangan.**  $\text{MnC}$  entsteht aus  $\text{Mn}(\text{SCN})_2$  durch Glühen.  $\text{MnC}_2$  ebenso aus  $\text{M}(\text{CN})_2$  (Brown, J. pr. 17. 492), bei sehr vorsichtigem Glühen angeblich in farblosen, glänzenden Octaëdern, was Gmelin (Gmelin-Kraut, 1882. II. 2) bezweifelt. Mn nimmt beim Erhitzen mit C je nach der T. und Dauer des Erhitzens mehr oder weniger davon auf. Durch Kohle reduziertes Mn hinterlässt darum beim Auflösen in verd. Säuren C. Mangangraphit nennt John das glänzende, wie Graphit schreibende Kohlenstoffmangan, das durch andauerndes Schmelzen von Mn im Kohletiegel entsteht. Verhalten des Kohlenstoffmangans gegen Borax siehe bei Bormangan. Gibt mit Cu oder Sb erh. Kupfer- bzw. Antimonmangan und Graphit (Troost und Hautefeuille, A. ch. [5] 9. 60, 65, 69; J. 1876. 87). Das Kohlenstoffmangan dieser Autoren war durch 2stündiges Schmelzen von Mn im Kohletiegel und langsame Abkühlung als  $\text{Mn}_3\text{C}$  erhalten worden und von krystallinisch blätteriger Struktur.

**Neutrales Manganokarbonat**  $\text{MnCO}_3$ , natürlich als Manganspath in Rhomboëdern, fast immer in isomorpher Mischung mit den neutralen Karbonaten des Ca, Mg, Fe, <sup>II</sup>derb als Dialogit. Aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{MnCl}_2$  bei  $150^\circ$  in zugeschmolzenen Röhren zu erhalten. In gleicher Weise auch aus  $\text{MnCl}_2$  und  $\text{CaCO}_3$ ; amorphes, kaum rosenrothes Pulver (Sénarmont, C. r. 28. 693). Aus einem Manganosalz und  $\text{NaHCO}_3$  beim Erhitzen unter Ausschluss der Luft, jedoch so, dass  $\text{CO}_2$  entweichen kann. Dieses aus intermediär gebildetem  $\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2$  entstandene  $\text{MnCO}_3$  bildet doppeltbrechende Krystallkörner (? vergl. Prior, Fr. 8. 433). Künstlichen Manganspath in Rhomboëdern erhält man aus  $\text{MnSO}_4$  mit Harnstoff bei  $180^\circ$  (Weinschenk, Ch. C. 1890. II. 406). Bildungswärme von  $\text{MnCO}_3$  aus (Mn, C,  $\text{O}_3$ ) 210840 cal., aus (Mn,  $\text{O}_2$ , CO) 181840 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 271).

**$\text{MnCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$**  (Prior) entsteht, wenn man in die Manganosalzls. bei gewöhnlicher T. eine äquimolekulare Menge einer  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - oder  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lsg. einfließen lässt, als weisser, flockiger Niederschlag, der beim Schütteln pulverig wird. Bei grösserer Verdünnung als 1:200 beginnt sich das Mn theilweise als hydratisches  $\text{MnO}$  abzu-

scheiden, welch letzteres auch bei Anwendung von überschüssigem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  entsteht, und zwar in dem Maasse weniger, als die T. fällt. Näheres hierüber, sowie über den zeitlichen Verlauf der Umsetzung zwischen Manganosalzen und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  siehe in der sehr eingehenden Abhandlung von Joulin (A. ch. [4] 30. 248; Bl. [2] 19. 338); vergl. auch Laming (Ch. C. 1852. 224); Prior (Fr. 8. 428); Lefort (C. r. 27. 268); H. Rose (P. A. 84. 52).

Ueber Zersetzung des  $\text{MnCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  durch höhere T. siehe Joulin, Rose, Lefort, Forchhammer, Reisig (A. 103. 27), Arfvedson, Schneider.  $\text{MnCO}_3$  wird in der Glühhitze durch S in  $\text{MnS}$  und  $\text{MnSO}_4$ , durch S und H in  $\text{MnS}$ , durch H in  $\text{MnO}$ , durch Cl in  $\text{MnCl}_2$  (Arfvedson, Rose, Weber, P. A. 112. 623), durch kochendes  $\text{H}_2\text{O}$  allmählich, durch Alkalikarbonatslsgn. in der Kälte unvollständig, bei 100° vollständig in  $\text{Mn(OH)}_2$  übergeführt, durch  $\text{NaHCO}_3$  nicht verändert (Joulin); weitere Zersetzungen siehe Böttger (Beiträge 2. 12); Clermont und Guiot (A. ch. [5] 12. 114); Muck (Fr. [2] 5. 582). Chlorwasser verwandelt überschüssiges  $\text{MnCO}_3$  in  $\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$ :  $3\text{MnCO}_3 + \text{Cl}_2 = \text{MnO} \cdot \text{MnO}_2 + \text{MnCl}_2 + 3\text{CO}_2$ ; bei weiterem Zusatz:  $3\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{MnO} \cdot 4\text{MnO}_2 + \text{MnCl}_2$  oder:  $11(\text{MnO}_2 \cdot \text{MnO}) + 4\text{Cl}_2 = 3(\text{MnO} \cdot 5\text{MnO}_2) + 4\text{MnCl}_2$ ; von da ab geht die Reaktion nur sehr langsam weiter nach:  $\text{MnO} \cdot 4\text{MnO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{Cl}_2 = 5\text{MnO}_2 + 8\text{HCl}$  (Gorgeu, C. r. 106. 948).  $\text{MnCO}_3$  benötigt zur Lsg. 7680 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$ , von mit  $\text{CO}_2$  gesättigtem  $\text{H}_2\text{O}$  nur halb so viel (John). Aus der kohlensauren Lsg. wird es durch  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  nicht gefällt (Völker, A. 59. 35).

**Manganocyanid**, bisher nicht isolirt. Der aus Manganacetat durch tropfenweisen Zusatz von KCN vorerst gefällte schmutzige gelbe Niederschlag ist kaliumhaltig und färbt sich beim Waschen selbst mit luftfreiem  $\text{H}_2\text{O}$  aussen braun, innen grün (Fittig und Eaton, A. 145. 157).

**Kaliummanganocyanide**.  $\text{KCN} \cdot \text{Mn(CN)}_2$  ( $= \text{K}_2\text{Mn} \cdot \text{Mn(CN)}_6$ , d. i. Kaliummanganomanganocynid), grüner, wenn rasch nach Entstehen abfiltr. und mit luftfreiem  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  haltbarer Niederschlag. Entsteht aus  $4\text{KCN} \cdot \text{Mn(CN)}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  durch freiwillige Zersetzung oder aus Manganacetat und KCN, wenn man letzteres über die Bildung des ersten hellgelben Niederschlages hinaus noch zusetzt.

$4\text{KCN} \cdot \text{Mn(CN)}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{K}_4\text{Mn(CN)}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$  wird durch Einlegen von festem KCN in konz. Lsg. von Manganacetat und zeitweiligen Zusatz einiger Tropfen  $\text{H}_2\text{O}$  in tiefblauen quadratischen Tafeln gewonnen (Fittig und Eaton; vergl. Christensen, J. pr. [2] 31. 163); auch durch Lösen von  $\text{KCN} \cdot \text{Mn(CN)}_2$  in KCN-Lsg. und Füllen mit Alk. Selbst konz. Lsgn. des blauen Salzes sind farblos oder nur schwach gelb. Verliert sein  $\text{H}_2\text{O}$  über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und wird grauviolett, mit KCN wieder blau (Fittig und Eaton). J scheidet aus der wässerigen Lsg. alles Mn als hydrat.  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (oder Kaliummanganit?) aus (Beilstein und Jawein, B. 12. 1528). Beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht  $3\text{KCN} \cdot \text{Mn(CN)}_3$  und Manganhydroxyd (?). Die Verbindung ist dem gelben Blutlaugensalze zu vergleichen (Fittig und Eaton l. c.; Descamps, C. r. 66. 628).

**Kaliummanganicyanid**  $3\text{KCN} \cdot \text{Mn(CN)}_3$  oder  $\text{K}_3\text{Mn(CN)}_6$  entsteht durch freiwillige Oxydation von  $4\text{KCN} \cdot \text{Mn(CN)}_2$  bei Gegenwart von anhaftender Mutterlauge oder beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$ , nur in letzterem

Falle unter Abscheidung von Manganhydroxyd (?) (Fittig und Eaton). Wurde auch von Christensen aus seinem Manganphosphat und KCN dargestellt (J. pr. [2] 31. 163). Rothe, grosse Prismen, einmal in sechsseitigen Tafeln erhalten; isomorph mit rothem Blutlaugensalz (Rammelsberg, P. A. 42. 117; Handl, J. 1859. 276). Scheidet, mit  $\text{H}_2\text{O}$  gekocht, alles Mn als  $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$  (?) aus. Verhalten von  $4\text{KCN} \cdot \text{Mn}(\text{CN})_2$  und  $3\text{KCN} \cdot \text{Mn}(\text{CN})_3$  gegen Metallsalzlsgn. siehe Fittig und Eaton, sowie Descamps (l. c.). Die dem Salze  $\text{K}_4\text{Mn}(\text{CN})_6$  zu Grunde liegende

**Manganocyanwasserstoffsäure**  $\text{H}_4\text{Mn}(\text{CN})_6$  will Descamps (A. ch. [5] 24. 185) durch Zerlegung des Manganocyanbleis, eines gelben Niederschlages, mit  $\text{H}_2\text{S}$  gewonnen haben. Aeusserst zersetzl. Krystalle, unlösl. in Alk., unlösl. in Ae.

**Natriummanganocyanid**  $4\text{NaCN} \cdot \text{Mn}(\text{CN})_2 (= \text{Na}_4\text{Mn}(\text{CN})_6)$ , amethystrothe Spiesse, entsteht wie die analoge K-Verbindung (Fittig und Eaton).

**Natriummanganicyanid**  $3\text{NaCN} \cdot \text{Mn}(\text{CN})_3 (= \text{Na}_3\text{Mn}(\text{CN})_6)$ , mit  $2\text{H}_2\text{O}$ , in rothen Prismen. mit  $4\text{H}_2\text{O}$  in fast schwarzen Octaëdern (Fittig und Eaton). Darstellung wie beim analogen K-Salz.

**Ammoniummanganocyanid**  $\text{NH}_4\text{CN} \cdot \text{Mn}(\text{CN})_2$  (vielleicht  $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{CN})_6$ , d. i. Ammoniummanganomanganocyanid), grünlicher Niederschlag, durch Füllen von Manganacetat mit  $\text{NH}_4\text{CN}$  erhalten, scheidet sich aus der Lsg. in überschüssigem  $\text{NH}_4\text{CN}$  durch Verdunstung oder durch Alk. unverändert aus (Fittig und Eaton).

**Calciummanganocyanid**  $2\text{Ca}(\text{CN})_2 \cdot \text{Mn}(\text{CN})_2 (= \text{Ca}_3\text{Mn}(\text{CN})_6)$ , aus Manganacetat und  $\text{Ca}(\text{CN})_2$  unter Zusatz von Alk. als krystallinischer, blauer Niederschlag erhalten, oxydirt sich bei Gegenwart von überschüssigem  $\text{Ca}(\text{CN})_2$  (Fittig und Eaton) zu

**Calciummanganicyanid**  $3\text{Ca}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{Mn}(\text{CN})_3 (= \text{Ca}_3\text{Mn}_2(\text{CN})_{12})$ , einer hellrothen krystallinischen Masse (Fittig und Eaton).

**Bariummanganocyanid.** Zusammensetzung und Darstellung analog der des Ca-Salzes (Fittig und Eaton).

**$4\text{KCN} \cdot \text{Mn}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{KCl}$ .** kleine. in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Krystalle (Descamps).

**Manganorhodanid**  $\text{Mn}(\text{CNS})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , erhielt Meitzendorff (P. A. 56. 63) durch Neutralisiren von  $\text{HCNS}$ -Lsg. mit  $\text{MnCO}_3$  und Abdampfen im Vakuum in Kryst., die in Alk. und in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. sind.

## Mangan und Silicium.

**Manganoorthosilikat**  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ , natürlich als Tephroit, rhombisch, röthlichgrau, SG. 4,06 bis 4,12: von Berthier (A. ch. 24. 355) durch Zusammenschmelzen von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{MnO}$  erhalten.

**Manganometasilikat**  $\text{MnSiO}_3$ , natürlich als Rhodonit, Kieselmangan, rother Mangankiesel, rothe, triklone Krystalle, SG. 3,55.

**Mangangranat.** Spessartin  $3(2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2) + 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$  wurde von Gorgeu (C. r. 97. 1303) künstlich durch Kirschrothglühen eines Gemenges  $\text{MnCl}_2$  und weissem Thon im Wasserdampfströme und nachheriges Behandeln mit  $\text{H}_2\text{O}$  und sehr verd.  $\text{HCl}$  in Form kleiner, das Licht nicht polarisirender Ikositetraëder erhalten; hellgelb, SG. 4,05, Härte 6 bis 7. Aehnliche Verbindungen kommen in der Natur vor.

**Manganochloridmanganooorthosilikat**  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{MnCl}_2$  erhielt Gorgeu (C. r. 98. 107) durch dreiviertelstündiges Kirschrothglühen von  $\text{MnCl}_2$  mit gefällter Kieselsäure in Form rosenrother Blättchen des regulären Systems. Leicht zersetzlich. Ebenso die analogen Br- und J-Verbindungen.

Andere manganhaltige Silikate: Manganaugit, schwarzer Mangan- kiesel, Heteroklin, Helvin, Manganhornblende, Richterit, Marcelin, Piemontit, Manganepidot, Manganophyll u. s. w. finden sich als Mineralien.

**Mangansilicofluorid** (Berzelius).

## Mangan und Zinn.

**Manganostannat**, weisses Pulver, dunkelt an der Luft nach (Berzelius), wird gelb (Moberg, J. pr. 28. 230).

## Mangan und Kalium.

**Kaliummanganomanganite**  $w \text{K}_2\text{O} \cdot x \text{MnO} \cdot y \text{MnO}_2 \cdot z \text{H}_2\text{O}$ . Annähernd  $\text{K}_2\text{O} \cdot 25 \text{MnO} \cdot 27 \text{MnO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , ist die braune Substanz, welche entsteht, wenn man bei Gegenwart von überschüssigem KOH Luft in eine Manganosalzlsg. einleitet (Wright und Menke, Soc. 37. 40; vergl. auch Post, Verh. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbeff. 60. 297).  $\text{K}_2\text{O} \cdot 3 \text{MnO} \cdot 9 \text{MnO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  oder  $2 \text{K}_2\text{O} \cdot 13 \text{MnO} \cdot 22 \text{MnO}_2 + x \text{H}_2\text{O}$  ist der braune Niederschlag, der bei Oxydation von Glycerin mit neutraler Lsg. von  $\text{KMnO}_4$  entsteht,  $3 \text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{MnO} \cdot 18 \text{MnO}_2$ , das analog. mittelst Alk. und  $\text{KMnO}_4$  erhaltene Produkt (Wright und Menke, Soc. 37. 35). Morawski und Stingl fanden (l. c.) den durch Reduktion von  $\text{KMnO}_4$  mittelst KCNS, Alk.,  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  oder Glycerin erhaltenen braunen Niederschlag immer konstant nach  $\text{K}_2\text{O} \cdot 8 \text{MnO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (bei 100° getrocknet) zusammengesetzt.  $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{MnO} \cdot 12 \text{MnO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  ist der braune Niederschlag, den  $\text{SO}_2$  in der kalten Lsg. des  $\text{KMnO}_4$  erzeugt (Wright und Menke l. c.). In dieselbe Kategorie von Manganiten scheint alles sogenannte Manganhyperoxydhydrat zu gehören, welches durch Manganosalze aus  $\text{KMnO}_4$  erhalten wird, wahrscheinlich auch das mittelst  $\text{H}_2\text{O}_2$  erhältliche braune Reduktionsprodukt des  $\text{KMnO}_4$ , in welchem ausser  $\text{K}_2\text{O}$  nach Swiontkowski für je 1  $\text{MnO}$  3  $\text{MnO}_2$  vorhanden sind.

**Kaliummanganite.** A. *Wasserfreie.* 1.  $\text{K}_2\text{O} \cdot 10 \text{MnO}_2$ , dunkle, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. Kryst. (Rousseau, C. r. 103. 201), entstehen, indem man 3 g  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  und 15 g KCl im offenen Platintiegel mehrere Stunden auf Kupferschmelzhitze hält und dann mit  $\text{H}_2\text{O}$  auszieht. Entsteht auch wie die folgende Verbindung bei 800°. — 2.  $\text{K}_2\text{O} \cdot 8 \text{KMnO}_2$  entsteht aus  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  etwas oberhalb Dunkelrothglut im  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampfe (Rousseau), ist kryst. — 3.  $\text{K}_2\text{O} \cdot 7 \text{MnO}_2$ , schwarze, glänzende Blättchen, entsteht wie 1., jedoch bei niedrigerer T., ein zweites, gleich zusammengesetztes Salz, wie 2., jedoch bei Dunkelrothglut entstehend, kryst.

in Nadeln. Auch  $\text{KMnO}_4$ , andauernd gegläht, liefert ein ebenso zusammengesetztes Salz in bräunlichschwarzen, mikroskopischen Krystallen.

**B. Wasserhaltige.**  $\text{K}_2\text{O} \cdot 15\text{MnO}_2 + x\text{H}_2\text{O}$  (annähernd), entsteht nach Gorgeu (A. ch. [3] 66. 157) bei Digestion von  $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$  mit verd. Kalilauge oder verd. Lsg. von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in der Kälte oder in der Wärme. —  $4\text{K}_2\text{O} \cdot 21\text{MnO}_2 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$  (annähernd, Wright und Menke, Soc. 37. 35), entsteht aus alkalihaltigem  $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$ , dargestellt durch Einwirkung von  $\text{KMnO}_4$  auf  $\text{MnCl}_2$ , durch Erhitzen mit KOH oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , Auswaschen mit heissem  $\text{H}_2\text{O}$ , Trocknen neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zur Gewichtskonstanz. — Morawski und Stingl (J. pr. [2] 18. 41) fanden ein gleich dargestelltes Präparat, jedoch bei  $100^\circ$  getrocknet, nach  $\text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{MnO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt. —  $\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (annähernd), gelber Niederschlag, der bei Einwirkung von  $\text{CO}_2$  auf (alkalische) Lsg. von  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  neben  $\text{KMnO}_4$  entsteht (Gorgeu, A. ch. [3] 66. 58). — Wäscht man statt mit  $\text{H}_2\text{O}$  mit 0,3- bezw. 1%iger Kalilauge, so erhält man  $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{MnO}_2$  bezw.  $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{MnO}_2$  (Gorgeu, C. r. 84. 77; vergl. Post, Verh. z. Beförd. d. Gewerbeleisses, 58. 468; B. 12. 1459). —  $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{MnO}_2$  (annähernd) ist der braunschwarze Glührückstand des  $\text{KMnO}_4$ . Hinterlässt mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen  $\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{MnO}_2 + x\text{H}_2\text{O}$  Rammelsberg (B. 8. 232), nach Morawski und Stingl (l. c.) nach Waschen mit heissem  $\text{H}_2\text{O}$  und Trocknen bei  $100^\circ$   $\text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{MnO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (vergl. Post, B. 13. 53).

**Kaliummanganat**, Mangansaures Kalium, Chamäleon minerale.  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ; MG. 196,70. Darstellung. Entsteht beim Glühen irgend eines Manganoxydes mit KOH oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$  bei Zutritt von O oder unter Zusatz eines Oxydationsmittels wie  $\text{KClO}_3$  oder  $\text{KNO}_3$ . Bei Anwendung O-ärmerer Manganoxyde ist mindestens Rothglut nöthig (Beketoff).  $\text{MnO}_2$  liefert mit KOH (schon bei  $130^\circ$ , Beketoff) oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$  auch bei Luftabschluss  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ , indem zwei Drittel davon zu  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  reduziert werden:  $3\text{MnO}_2 + 2\text{KOH} = \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (Mitscherlich, P. A. 25. 287; Chevillot und Edwards, A. ch. 4. 290; Béchamp, A. ch. [3] 57. 293; Beketoff, Bl. 1859. 43; J. 1865. 179; Elliot und Storer, J. 1861. 261). Zur Darstellung der kryst. Verbindung mischt man 2 Thle. sehr feinpulveriges  $\text{MnO}_2$  mit 1 Thl.  $\text{KClO}_3$  und einer möglichst konz. Lsg. von 2 Thln. KOH, trocknet ein, erh. längere Zeit nahe zur Rothglut, löst in möglichst wenig  $\text{H}_2\text{O}$ , dekantirt und lässt im Vakuum kryst. Es bildet sich auch, wenn man  $\text{KMnO}_4$  für sich auf  $240^\circ$  oder mit Kalilauge vom SG. 1,33 über  $130^\circ$  erh. oder auch nur mit letzterer kryst. lässt. Dabei wird ohne Abscheidung eines Niederschlages O frei unter Verfärbung in Schwarz, schliesslich Grün (P. Thénard, C. r. 42. 382; Luboldt, J. pr. 77. 315; Aschoff, J. 1860. 67). Bei Anwendung von KOH scheiden sich während des Erkaltes Krystalle der Verbindung aus, die nach Absaugen auf Thon aus Kalilauge unter Anwendung des Vakuums umkryst. werden können.

**Eigenschaften.** Schwarzgrüne, rhombische Krystalle, durch Schmelzen von  $\text{MnO}_2$  mit  $\text{KNO}_3$  erhalten, zwischen tombakbraun und kupferroth (Zwenger, A. 91. 46), metallglänzend, an der Luft bald matt und schwarz werdend, als Pulver dunkelgrün oder blaugrün; isomorph mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (Mitscherlich l. c.). Zer-



setzung bei hoher T. mit  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf (siehe I. S. 382). In wässriger Lsg. zersetzt es sich schon bei gewöhnlicher T. sehr bald zu Kaliummanganit,  $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KOH}$  und  $\text{KMnO}_4$ , indem die Farbe in Roth umschlägt, beiläufig nach:  $3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KMnO}_4 + 4\text{KOH} + \text{MnO}_2$ . Das gebildete  $\text{KOH}$  begrenzt die Reaktion (Aschoff, Mulder, J. 1858. 581); in stark kalischer Lsg. hält es sich unverändert; verd., nicht reduzierende Säuren, auch  $\text{CO}_2$ , beschleunigen die Umwandlung in  $\text{KMnO}_4$  und machen sie vollständig:  $3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{CO}_2 = 2\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2$ . Verhalten gegen  $\text{CS}_2$ -Dampf in der Hitze siehe Müller (P. A. 127. 404). Die Behauptung Phipson's,  $\text{KMnO}_4$  sei  $\text{KHMnO}_4$ , saures Kaliummanganat (C. r. 50. 694) ist unrichtig, wie aus seinem Verhalten gegen  $\text{CO}_2$  hervorgeht (siehe Aschoff, J. pr. 81. 29; Erlenmeyer und Lewinstein, Z. 1860. 392; Mitscherlich, P. A. 25. 287; Machuca, C. r. 51. 140; Personne und L'Hermite, J. 1851. 352; Personne, C. r. 51. 214), auch weil  $\text{KMnO}_4$  beim Glühen kein  $\text{H}_2\text{O}$  bildet (Raoult, Bl. [2] 46. 805.)

**Kaliumpermanganat**  $\text{KMnO}_4$ . MG. 157,67; 100 Thle. enthalten 34,76 Mn, 24,75 K, 40,49 O. Darstellung. Rohes  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  wird in wässriger Lsg. mit  $\text{CO}_2$  behandelt (Forchhammer, siehe bei  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ) oder mit  $\text{Cl}$  (Städeler, J. pr. 103. 107) oder  $\text{Br}$  (Wagner, Ch. C. 1875. 714) —  $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Cl} = \text{KMnO}_4 + \text{KCl}$  —. Bei der  $\text{CO}_2$ -Methode wird vom braunen Niederschlag dekantirt oder über Glas- oder Marmorpulver, auch Schiessbaumwolle filtr., bei der Halogenmethode fügt man zur ohnehin klaren Flüss. 4 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$  zu und verdampft zur Kryst. (Chevillot und Edwards; Georgy, A. 15. 237; Forchhammer, Lürebog, Kopenhagen 1842. 381; Böttger, J. pr. 90. 56).

**Eigenschaften.** Dunkle, kupfrig glänzende, dichroitische, rhombische (Mitscherlich, P. A. 25. 300; Rammelsberg, Handb. 197) Prismen, anfangs süß, dann herb und bitter schmeckend. Lösl. in 16 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $15^\circ$ . Die violettrothe, neutral reagierende Lsg. zeigt anomale Dispersion (Messungen bei Kundt, P. A. 145. 67, 146; J. 1872. 135; Soret, P. A. 143. 325; J. 1871. 159; andere opt. Untersuchungen Stockes, Phil. Mag. [4] 6. 393, J. 1853. 159; Wiedemann, P. A. 151. 625; Conroy, Phil. Mag. [5] 6. 454; J. 1878. 181). SG. 2,710. Das Absorptionsspectrum der Lsg. ist identisch mit dem der freien  $\text{HMnO}_4$  (siehe die dort zitierten Abh. und auch Brücke, Ch. C. 1877. 139).

Die Bildungswärme des Kaliumpermanganats, nach Thomsen  $\text{K}_2\text{Mn}_2\text{O}_8$  aus ( $\text{Mn}_2$ ,  $\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2$ ) beträgt +389650 cal., die Lösungswärme —20790 cal. (Thomson, Thermoch. Unters. 3. 271).

**Zersetzung** bei höherer T. siehe oben bei  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  und bei Kaliummanganit (S. 277 und 278).  $\text{KMnO}_4$  oxydirt sehr viele oxydable Körper energisch, bei Abwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}$  theils schon in der Kälte beim Zusammenreiben, theils in der Wärme oft unter Feuererscheinung und Explosion, so H, S, P, As, Sb, C, organische Substanzen. Es reagirt mit gasförmigem  $\text{HCl}$  unter spontaner Erwärmung und Bildung von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MnCl}_2$  und vielleicht  $\text{Mn}_2\text{Cl}_6$  (Thomas, Soc. 33. 367; J. 1878. 215). Einwirkung von verflüss.  $\text{HCl}$  siehe Gore

(Phil. Trans. [4] 29. 546). Verhält sich gegen konz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  vom SG. 1,8 ähnlich wie gegen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (siehe  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  bei Che villot und Edwards). Verd. Mineralsäuren lösen es mit rother Farbe und veranlassen allmählich Entwicklung von O, Abscheidung eines braunen Niederschlages und Entfärbung. Verd. Alkalilaugen bewirken auch beim Kochen keine merkliche Veränderung, wenn das Alkali rein, Reduktion, wenn es organische Substanzen, Alkalisulfid oder -Thiosulfat enthält, konz. Laugen reduzieren zu  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  (Mohr, Fr. 9. 43; Forchhammer, Aschoff, Bohlig, Fr. 9. 277; Mitscherlich, Luboldt, P. Thénard, C. r. 42. 382; Böttger, J. pr. [2] 2. 235; Rammelsberg, B. 8. 232; Schönbein, J. pr. 41. 231). Auch Lsgn. der Erdalkalien wirken ähnlich, nur in dem Maasse schwächer, als sie verdünnt sind. Die Lsg. wird reduziert von: H (Jones, J. 1878, Wanklyn und Cooper, J. 1878. 277),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (siehe dieses I. S. 434 und Gorgeu, C. r. 110. 958), langsam auch beim Kochen mit S (Slater, J. pr. 60. 247; Fordos und Gélis, J. 1859. 660); mit P, As, Sb (Slater), Hg (Che villot und Edwards), Mg, Al, Ti (Crookes, J. 1867. 250), von Ag hingegen nicht(?), von Zn und Cu (Giles, Ch. N. 15. 204; J. 1867. 250). Reduktion tritt ferner ein durch  $\text{H}_2\text{S}$  und alle Säuren des S und deren Salze von geringerer Oxydationsstufe als  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sowie durch  $\text{CS}_2$  (Cloëz und Guignet, C. r. 46. 1110; Péan de St. Gilles, A. ch. [3] 55. 374; Fordos und Gélis; Böttger, Ch. C. 1870. 164); Mijers, Ch. C. 1871. 425; Buignet, J. 1859. 660; Schlagdenhauffen, J. Pharm. [4] 20. 266), Metallsulfide,  $\text{NH}_3$  (Che villot und Edwards, H. Rose, Péan de St. Gilles, Cloëz und Guignet, C. r. 47. 710; Wöhler, A. 136. 256; Wanklyn und Gamgee, Soc. [2] 6. 25; Tamm, Ch. N. 25. 47; Jones, Hoogewerff und van Dorp, A. 204. 93), Hydroxylaminsalze (v. Meyeringh, B. 10. 1940), NO (Che villot und Edwards, Wanklyn und Cooper, Phil. Mag. [5] 6. 288), KJ (Hempel, A. 107. 100), andere Jodide (Péan de St. Gilles) nicht durch KCl und KBr (Hempel, vergl. Lindner, Z. 1869. 442); ferner durch  $\text{PH}_3$  und die Säuren des P, deren Oxydationsstufe unter der der  $\text{H}_3\text{PO}_4$  steht, sowie durch die Salze dieser Säuren (Péan de St. Gilles, Jones, Soc. 33. 95), durch  $\text{As}_2\text{O}_3$  (Péan de St. Gilles, Bonnet, P. A. 27. 303),  $\text{AsH}_3$  (Jones), Antimonoxydkalium (Reynoso, A. ch. [3] 33. 324),  $\text{SbH}_3$  (Jones), Zinnoxydulkalium, Bleioxydkalium (Reynoso) und organische Substanzen. Näheres darüber bei den einzelnen oben angeführten Körpern, zum Theile auch bei Kaliummanganomanganit (S. 277). Mischkrystalle von  $\text{KMnO}_4$  mit  $\text{KClO}_4$  siehe Wöhler (P. A. 27. 627) und Rammelsberg (P. A. 128. 169). Kaliumpermanganat dient als Oxydationmittel, zur Darstellung von O, als Bleichmittel, als depolarisirende Substanz in galvanischen Elementen, als Desinfektionsmittel, zu Mundwässern etc.

**Kaliummanganatpermanganat**  $\text{K}_2\text{MnO}_4 \cdot \text{KMnO}_4$ , sechsseitige, kupferglänzende, monokline Tafeln, wird aus gemischten kalischen Lsgn. der Komponenten durch Verdunsten im Vakuum erhalten. Löst sich unzer setzt in 20%iger Kalilauge (Gorgeu, A. ch. [3] 61. 355; J. 1860. 169).

## Mangan und Natrium.

**Natriummanganite.** A. *Wasserfreie.* 1.  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{MnO}_2$ , schwarze, seideglänzende Nadeln, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., entsteht, indem man in einem Platintiegel über dem Bunsenbrenner 3 g NaOH schmilzt, 1,5 g trockenes  $\text{MnCl}_2$  und  $\text{Na}_2\text{NO}_2$  einträgt, vier Stunden auf Kupferschmelzhitze erhält und schliesslich mit heissem  $\text{H}_2\text{O}$  auszieht (Rousseau, C. r. 103. 201). — 2.  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{MnO}_2$ , schwarze Rhomboëder, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , entsteht wie 1., jedoch bei niedrigerer T., wenn man in dem Momente, wo das Alkali verflüchtigt ist, 10 g trockenes NaCl zufügt und dieses rasch abraucht (Rousseau l. c.).

B. *Wasserhaltige.* Entstehen analog den  $\text{H}_2\text{O}$ -haltigen Kaliummanganiten.

**Natriummanganat.**  $\text{Na}_2\text{MnO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$  (Gentile, J. pr. 82. 58), unter  $0^\circ$  kryst. Darstellung analog der des  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  (Thessié du Mothay, J. 1867. 125; Weppen, Ch. C. 1870) ebenso Eigenschaften und Zersetzungen (siehe bei O Bd. I. S. 382). Bildet sich nicht beim Glühen von  $\text{MnO}_2$  mit  $\text{NaNO}_3$  bei Luftabschluss (Wöhler, A. 119. 375).

**Natriumpermanganat**  $\text{NaMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ , analog dem  $\text{KMnO}_4$  aus  $\text{Na}_2\text{MnO}_4$  (Chevillot und Edwards), aus  $\text{AgMnO}_4$  und NaCl (Aschoff), aus  $\text{Na}_2\text{MnO}_4$  und  $\text{MgSO}_4$  (Tessié du Mothay, J. 1867. 911):  $3\text{Na}_2\text{MnO}_4 + 2\text{MgSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{MnO}_2 + 2\text{NaSO}_4 + 2\text{Na}_2\text{MnO}_4$ . Sehr lösl., daher schwierig kryst. zu erhalten.

## Mangan und Lithium.

**Lithiumpermanganat**  $\text{LiMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ , gut ausgebildete luftbeständige Kryst. aus LiCl und  $\text{AgMnO}_4$ . Löst sich in 1,4 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $16^\circ$ , liefert mit LiOH erh.  $\text{Li}_2\text{MnO}_4$  (Mitscherlich, Aschoff).

## Mangan und Ammonium.

**Ammoniumpermanganat**  $\text{NH}_4\text{MnO}_4$ , isomorph mit  $\text{KMnO}_4$ . Aus  $\text{NH}_4\text{Cl}$  u.  $\text{AgMnO}_4$  erhalten (Mitscherlich, Aschoff). Aus  $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (Böttger, J. pr. 90. 156). Aus  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{KMnO}_4$  durch Abdampfen der gemischten Lsgn. und Kryst. (Böttger). Löst sich in 12,6 Thl.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $15^\circ$ .

## Mangan und Calcium.

**Calciummanganite.** A. *Wasserfreie.*  $\text{CaO} \cdot 5\text{MnO}_2$ , unlösl., schwarzes, krystallinisches Pulver, entsteht bei Rothglut aus  $\text{KMnO}_4$  und  $\text{CaCl}_2$  und bleibt nach dem Ausziehen mit  $\text{H}_2\text{O}$  zurück (Risler, Bl. [2] 30. 11). Entsteht bei Einhaltung bestimmter T. auch durch

Erhitzen von  $\text{CaCl}_2 + \text{CaO}$  mit  $\text{MnCl}_2$  bei Luftzutritt (Rousseau, C. r. 101. 167). —  $\text{CaO} \cdot 3\text{MnO}_2$ , aus  $\text{CaCl}_2 + \text{CaO}$  und  $\text{MnCl}_2$  in derselben Weise von Rousseau (l. c.) erhalten wie das vorhergehende Salz, jedoch bei niedrigerer T. — Durch blosse Aenderung der T. vermochte derselbe auch  $\text{CaO} \cdot 2\text{MnO}_2$ ,  $\text{CaO} \cdot \text{MnO}_2$  und  $2\text{CaO} \cdot \text{MnO}_2$ , sämmtlich kryst. Verbindungen, darzustellen. Das an Ca reichste Salz entsteht bei Weissglut, die anderen bei um so niedrigeren T., je manganreicher sie sind.

B. *Wasserhaltige*  $\text{CaO} \cdot \text{MnO}_2 + x\text{H}_2\text{O}$ , braunschwarzer Niederschlag, entsteht beim Eingiessen von  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  in sehr überschüssigen Chlorkalk; die Flüss. muss auch nach der Fällung noch alkalisch sein (Gorgeu, A. ch. [3] 66. 158). Die Bildung von Calcium-Manganomanganiten von komplexer Zusammensetzung, wahrscheinlich Gemenge einer Anzahl von verschiedenen Verbindungen, findet beim Weldon'schen Braunsteinregenerierungsverfahren und den verschiedenen Modifikationen desselben statt. (Siehe bei Cl I. S. 467; auch Weldon, B. 3. 873; 8. 168; J. 1867. 911; 1869. 1031; 1874. 1098; Ch. N. 20. 109; Beilage zur letzten Nummer 1871; D. 201. 354; Monit. scientif. [3] 4. 891; Lamy, Bl. soc. d'encour. 1877. 428; E. Kopp, Monit. scientif. 1870. 115; J. 1870. 1110; Wagner und Schenk, W. 1869. 182; Odling, Ch. N. 23. 210; Lemoine, A. Min. [7] 3. 5; J. 1873. 1011; Lunge, D. 201. 354; 215. 157; 236. 231 und 236; Post, B. 12. 1454, 1537; 13. 50, 53; D. 236. 225, 235; Verh. d. Ges. z. Bef. d. Gewerbeff. 58. 468; 60. 297; Jesler, D. 215. 446; 239. 74; Kuhlmann, B. 8. 167; J. 1875. 1050; Mylius, Hofmann's Ber. über d. Entw. d. chem. Ind. Braunschweig 1875. I. 113.)

**Calciummanganat** soll nach Delaurier als brauner Körper beim Erhitzen von Manganoxyden mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  an der Luft entstehen (Ch. N. 20. 240), während Chevillot und Edwards, Forchhammer (Ann. Phil. 16. 130), Fromherz (Schw. 41. 257; P. A. 31. 677) das Salz nach den zur Darstellung der Alkalimanganate üblichen Methoden nicht erhielten.

**Calciumpermanganat**  $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ , aus  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{AgMnO}_4$ , krystallinische Masse (Mitscherlich, Aschoff).

## Mangan und Strontium.

**Strontiummanganite.**  $\text{SrO} \cdot 5\text{MnO}_2$ , schwarzes Pulver, weniger gut kryst. als das analoge Ca-Salz, wurde wie dieses gewonnen (Risler l. c.). —  $\text{SrO} \cdot 2\text{MnO}_2$  und  $\text{SrO} \cdot \text{MnO}_2$  wurden von Rousseau aus  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  und  $\text{MnCl}_2$  erhalten, erstere Verbindung bei niedrigerer T. als die zweite. Das Dimanganit ist nur zwischen 1000 und 1100° beständig; bei niedrigerer und bei höherer T. wird es in das Monomanganit umgewandelt. Bei Weissglühhitze wird es durch den Luftsauerstoff in  $\text{SrMnO}_4$  übergeführt.

**Strontiummanganat**  $\text{SrMnO}_4$ , blaugrün, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., entsteht durch Glühen von gleichen Theilen  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  und  $\text{MnO}_2$  (Chevillot und Edwards, A. ch. 4. 287; 8. 337) oder von 1 Thl.  $\text{MnO}_2$  und 2 Thln.  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  an der Luft (Fromherz).

**Strontiumpermanganat**  $\text{Sr}(\text{MnO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , aus  $\text{SrCl}_2$  und  $\text{AgMnO}_4$ , krystallinische Masse (Aschoff, Fromherz).

## Mangan und Barium.

**Bariummanganite.**  $\text{BaO} \cdot 5\text{MnO}_2$  (Risler, Rousseau),  $\text{BaO} \cdot 2\text{MnO}_2$ ,  $\text{BaO} \cdot \text{MnO}_2$  (Rousseau), Darstellung und Verhalten wie bei obigen Strontiummanganiten.

**Bariummanganat**  $\text{BaMnO}_4$  entsteht als blauer Niederschlag auf Zusatz eines lösl. Ba-Salzes zu einer Lsg. von  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ . Nach Gorgeu (C. r. 110. 958) auch durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf  $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$  in Lsg.; doch mischt sich leicht Bariummanganit bei.

**Bariumpermanganat**  $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ , schwarze Nadeln, rhombisch, luftbeständig, isomorph mit  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{SeO}_4$  (Mitscherlich). Man leitet  $\text{CO}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$ , welches  $\text{BaMnO}_4$  suspendiert enthält, und verdampft nach dem Filtr. bis zur Kryst. Fromherz, Wöhler, Mitscherlich). Aus  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{AgMnO}_4$  (Aschoff).

## Mangan und Magnesium.

**Magnesiummanganit**,  $2\text{MgO} \cdot \text{MnO}_2$  aus  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{MnCl}_2$  beim Glühen unter Luftzutritt:  $2\text{MgCl}_2 + \text{MnCl}_2 + 2\text{O}_2 = 2\text{MgO} \cdot \text{MnO}_2 + 3\text{Cl}_2$  (Weldon, siehe bei Cl I. S. 469; auch Lemoine, A. Min. [7] 3. 5; J. 1873. 1011). Ein  $\text{H}_2\text{O}$ -haltiges Magnesiummanganit entsteht durch Einwirkung von  $\text{KMnO}_4$  auf eine gemischte Lsg. eines Mg- und Mn-Salzes (Volhard).

**Magnesiumpermanganat**  $\text{Mg}(\text{MnO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , leicht zerfliessliches Kryst. aus  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ .

## Mangan und Zink.

**Zinkpermanganat**  $\text{Zn}(\text{MnO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , zerfliessliche Masse aus  $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$  und  $\text{ZnSO}_4$  (Aschoff, Mitscherlich, Giles, Ch. N. 15. 204).

## Mangan und Cadmium.

**Cadmiumpermanganat**  $\text{Cd}(\text{MnO}_4)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ , ziemlich luftbeständig (Aschoff). Aus  $\text{CdSO}_4$  und  $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ .

## Mangan und Blei.

**Bleihydroxydmanganhydroxyd**,  $\text{PbO}_2 \cdot 4\text{MnO}_2$ , schwarzer Niederschlag aus überschüssiger Lsg. von  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  durch  $\text{PbO}_2$  in Kochhitze (Gibbs und Parmann, J. 1865. 712).

**Bleimanganat.**  $\text{PbMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , chokoladebrauner Niederschlag, soll nach Jolles (Ch. C. 1888. 58) durch Fällung von Bleiacetat mit  $\text{KMnO}_4$  entstehen. Es gibt, in  $\text{H}_2\text{O}$  suspendirt, leicht O ab und wird zu  $\text{PbMnO}_3$ , das, an der Luft geglüht, in  $\text{PbMnO}_4$  zurückverwandelt wird.

**Bleipermanganat**, ist nicht isolirbar, da es schon in der Lsg. in  $\text{PbO}_2$  und  $\text{MnO}_2$  zerfällt (Aschoff, Jolles).

## Mangan und Kupfer.

**Kupferoxydmanganoxyd**  $3\text{CuO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$  entsteht beim Eintropfen von  $\text{MnCl}_2$  in eine mit KOH versetzte Lsg. von Kupferoxydammoniak. Schwarzer, bei  $100^\circ$  getrocknet brauner Niederschlag (Schneider, Am. 9. 261).

**Kupferpermanganat**  $\text{Cu}(\text{MnO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , zerfliessliche Masse, aus  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$  (Aschoff, Mitscherlich).

## Mangan und Silber.

Als **Silberoxydulmanganoxyd**  $\text{Ag}_4\text{O} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$  sieht H. Rose (P. A. 101. 229; vergl. Wöhler, P. A. 41. 344) die schwarze, pulverige Substanz an, die beim Eingiessen von  $\text{MnSO}_4$ -Lsg. in ammoniakalische Silberlsg. oder bei Digestion von  $\text{Ag}_2\text{O}$  mit  $\text{MnSO}_4$ -Lsg. in der Wärme (in letzterem Falle braun) entsteht,

als **Silberoxyduloxymanganoxyd**  $\text{Ag}_4\text{O} \cdot 2\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$  die rein schwarze Verbindung, die durch Einwirkung von  $\text{MnSO}_4$  auf  $\text{Ag}_2\text{O}$  bei gewöhnlicher T. entsteht.

**Silbermanganit**,  $\text{Ag}_2\text{MnO}_3$  entsteht nach Gorgeu (C. r. 110. 958) als brauner Niederschlag bei gemässigter Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf eine kalt ges. Lsg. von  $\text{AgMnO}_4$ .

**Silberpermanganat**  $\text{AgMnO}_4$  scheidet sich aus gemischten warmen konz. Lsgn. von  $\text{KMnO}_4$  und  $\text{AgNO}_3$  in schönen monoklinen Kryst. von scheinbar rhombischem Habitus aus. Lösl. in 109 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  (Mitscherlich, P. A. 25. 310). Die Lsg. zersetzt sich beim Kochen (Martenson, J. 1873. 274). Eine explosive Verbindung von  $\text{AgMnO}_4$  mit  $\text{NH}_3$  erhielt Klobb (C. r. 103. 384) beim Versetzen von ammoniakalischer Lsg. von  $\text{KMnO}_4$  mit  $\text{AgNO}_3$  als violetten kryst. Niederschlag.

## Mangan und Quecksilber.

**Mercuripermanganat**, sehr zersetzlich, nicht isolirbar (Aschoff).

## Mangan und Bor.

**Bormangan**  $\text{MnB}_2$ , aus  $\text{Mn}_3\text{C}$  und  $\text{B}_2\text{O}_3$  durch Erhitzen im Kohletiegel erhalten:  $\text{Mn}_3\text{C} + 3\text{B}_2\text{O}_3 + 8\text{C} = 3\text{MnB}_2 + 9\text{CO}$ . Zersetzlich durch  $\text{H}_2\text{O}$

bei 100°, durch Alkalilaugen bei niedrigerer T., durch HCl bei Rothglut, durch verd. Säuren bei gewöhnlicher T., immer unter Bildung von H.  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  bilden rasch  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  und HCl (Troost und Hautefeuille, A. ch. [5] 9. 65; J. 1875. 212).

**Manganoborat.** weisser Niederschlag, aus Manganosalzen und Borax, zersetzt sich durch  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , lösl. in  $\text{MgSO}_4$ , in dessen Gegenwart es auch nicht herausfällt (Joulin, A. ch. [4] 30. 272. Siehe auch Tissier, C. r. 39. 192; 45. 441; Laurent, Gmelin. 5. Aufl. 2. 534).

## Mangan und Aluminium.

**Aluminiumpermanganat**, sehr zersetzlich. nicht isolirbar (Aschoff).

## Manganlegierungen.

**Manganzink** soll nach Bull (B. 1890. 215) entstehen, wenn Mn längere Zeit in einem Bade von geschmolzenem Zn, dem 2 bis 6% P oder As zugesetzt wurden, belassen wird.

**Kupfermangan** mit 10 bis 30% Mn erhält man durch sechs- bis achtstündiges Glühen von 1 Thl. geglühtem Braunstein und 2 Thln. Kupferhammerschlag mit der entsprechenden Menge Holzkohle im Graphittiegel, anfangs im Wind-, schliesslich im Gebläseofen (Gersdorff. Muspratt Chemie. 3. Aufl. 4. 1127; Gersdorff und Jaworsky, A. W. 63. 453; Schrötter ibid. und D. 210. 255; Allen, Ch. N. 22. 194). Prieger erh. das Gemenge von Cu,  $\text{MnO}_2$  und Kohle unter einer Decke von  $\text{CaF}_2$ , NaCl oder Kohlenlösche im Graphittiegel zur Weissglut (Ch. C. 1865. 792). Terreil (J. 1874. 269) erhielt Cu-Mn-Legierungen durch Erhitzen von  $\text{MnCl}_2$  mit Cu. Dick (B. 18. c. 39) erhielt Mangankupfer durch Zusammenschmelzen von Siliciumeisenmangan mit Cu. Dabei sonderte sich Siliciumeisen als Schicht ab.

Die Legierung mit 25% Mn ist in der Kälte sehr elastisch und lässt sich walzen, in der Hitze sehr hart und brüchig (Allen); mit 18% Mn ist sie selbst in der Kochhitze wenig angreifbar durch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und HCl, leicht durch  $\text{HNO}_3$  (Schrötter); die Legierung mit 15% Mn ist grau, leichtflüss., brüchig, sehr hart; die mit 12% ist noch sehr hart und spröde, auf dem frischen Bruche grau, bald messinggelb; die Legierungen mit 3 bis 8% Mn sind dehnbar und weich; sie lassen sich wie Messing verarbeiten (Valenciennes, C. r. 70. 607; D. 177. 303; 191. 516). Nach Gersdorff bildet 1 Thl. Mn mit 4 Thln. Cu eine röthlichweisse Legierung.

**Mangankupferzink.** Eine Manganbronze bestand nach Gintl (D. 224. 653) aus 15 Thln. Cu, 4 Thln. Mn, 1 Thl. Zn und Spuren von Fe, Sn, Si. Parkes (Muspratt 3. Aufl. 4. 1127) erhielt eine silberweisse, bei Rothglut walz- und hämmerbare Legierung aus 70 Thln. Cu, 30 Thln. Mn und 20 bis 35 Thln. Zn; Delatot (Muspratt l. c.) eine ebensolche durch Zusammenschmelzen von 80 Thln. Cu, 2 Thln.  $\text{MnO}_2$  und 1 Thl.  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  und Zusatz von 18 Thln. Zn nach Entfernung der Schlacke.

**Mangankupferzinn** ist eine von der White-Brass-Compagnie in Southwark in den Handel gebrachte Manganbronze, die aus gewöhnlicher Bronze durch Zusatz von Mn erzeugt werden soll (D. 221. 334). Ihr Bruch ist feinkörnig, ihre Farbe glänzend, gutem Kanonenmetalle ähnlich. Gegossen, erreicht sie gutes Stabeisen in der absoluten Festigkeit und Dehnbarkeit und übertrifft es an Elastizität. Durch Schmieden wird die absolute Festigkeit grösser als die des besten Stabeisens.

**Manganamalgam** entsteht unter Entwicklung von H durch Einwirkung von Natriumamalgam auf konz. Lsg. von  $\text{MnCl}_2$  als eine dickflüssige Masse, die schon mit  $\text{H}_2\text{O}$  noch mehr mit verd. Säuren und stürmisch im Kontakt mit Pt H entwickelt. Trocken erh., zeigt es die Anlauffarben des Stahls (Böttger, J. pr. 12. 350). Scheidet aus  $\text{MnSO}_4$ -Lsg.  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  und H ab (Böttger, J. pr. 3. 283), gibt mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Luft geschüttelt  $\text{O}_3$  (Schönbein, J. 1861. 95). Moissan erhielt (C. r. 88. 4) ein in Nadeln kryst. Manganamalgam, indem er  $\text{MnCl}_2$ -Lsg. mit Hg als negative Elektrode elektrolysierte.

**Manganaluminium.** Terreil erhielt (Bl. [2] 21. 289; J. 1874. 269) durch Glühen von Al mit  $\text{MnCl}_2$  eine Glas ritzende Legierung  $\text{Mn}_3\text{Al}$ ; Michel (Verb. d. Al mit den Metallen. Göttingen 1860. 26; A. 115. 102) erhielt durch Zusammenschmelzen von 10 g  $\text{MnCl}_2$ , 30 g ( $\text{KCl} + \text{NaCl}$ ) und 15 g Al und Einlegen des Regulus in verd. HCl, welche Al löste,  $\text{MnAl}_3$ . Die Legierung enthielt jedoch Fe. Wird von kalter konz.  $\text{HNO}_3$  nicht, wohl aber von heisser, sowie auch von konz. HCl leicht gelöst. Selbst verd. Lsg. von NaOH entzieht ihr das Al.



## Eisen.

Fe; AG. 55,88; W. 2, 4, 6 (?)

Geschichtliches. Fe wurde seit den ältesten Zeiten, jedenfalls aber erst später als Cu und seine Legirungen, benutzt (Bibel, Homer, Plinius, Herodot). Den ersten Anstoss zu seiner Verwendung mögen Funde von Meteoreisen gegeben haben. Wenigstens fand Ross 1819 bei den Eskimos aus Meteoreisen gefertigte Werkzeuge vor. Aus seinen Erzen scheint Fe schon sehr früh an verschiedenen Orten in ähnlich primitiver Weise vermittelt Glühen mit Kohle gewonnen worden zu sein, wie dies von den Negern Innerafrikas noch jetzt geschieht. Auf dem armenischen Hochlande, einem der ältesten Ausgangspunkte der Eisenindustrie, wurde hierzu Magnetit, im nördlichen Europa Sumpferz verwendet. Auch den Ureinwohnern Amerikas war der Gebrauch des Fe zur Zeit der Entdeckung dieses Welttheiles bekannt. Die Alten kannten nur Schmiedeeisen und Stahl. Die Gewinnung des Gusseisens vermittelt des Hochofens ist im 16. Jahrh. von Deutschland ausgegangen.

Mit der Ursache der Verschiedenheit von Gusseisen, Stahl und Schmiedeeisen haben sich Basilius Valentinus, Agricola, Libavius (1606), Lemery (1675), Stahl, Réaumur (1722), Brand (1751), Bergmann (1781, de analysi ferri Opusc. 3. 1), Rinmann (Gesch. d. Eisens und seiner Verwendungen; übers. v. Georgi, Berlin 1785), Vandermonde und Berthollet (1786), Guyton de Morveau (1786), Kirwan (1787), Monge (1788), Clouet (1799) beschäftigt. Bergmann erkannte zuerst, dass Gusseisen mehr Graphit als Stahl und dieser mehr als Schmiedeeisen enthält. Nach Monge, Vandermonde und Berthollet enthalten alle Eisensorten Kohle und O, und zwar Schmiedeeisen am wenigsten. Clouet wies nach, dass im Schmiedeeisen kein O enthalten sei. An der Meinung, dass Gusseisen O enthalte, hielten einzelne Chemiker noch zu Beginn des 18. Jahrh. fest (Kopp, Gesch. d. Ch. IV. 137; Gmelin-Kraut 1875. III. 295).

Vorkommen. Tellurische Funde von gediegenem Fe sind sehr selten (Reuss, A. W. 25. 541, J. 1858. 677; Genth, Sill. [2] 28. 246, J. 1859. 769; Kromayer, J. 1862. 706; Seebach, Z. d. deutsch. geol. G. 12. 189). Classen (B. 1890. 951) fand in natürlichem kryst.

Pt vom Ural ca. 12% Fe. Verbreiteter, wenn auch der Menge nach spärlich, ist Meteoreisen (Rammelsberg, Handb. d. Mineralchemie), welches stets Ni, daneben auch kleinere Mengen von P, S, Mn, Co, Cr enthält. Ungemein verbreitet kommt Fe in Form von Verbindungen vor, und zwar im Mineral-, Pflanzen- und Thierreiche. Abgesehen von den hüttenmännisch wichtigen eigentlichen Eisenerzen: Magnet Eisenstein  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Rotheisenstein und Eisenglanz  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , den hydratischen Eisenoxiden, die gewöhnlich unter der Bezeichnung Brauneisenstein zusammengefasst werden ( $\text{H}_6\text{Fe}_2\text{O}_6$ ,  $\text{H}_4\text{Fe}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_6\text{Fe}_4\text{O}_9$ ,  $\text{H}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{Fe}_4\text{O}_7$ ), dem Spath Eisenstein  $\text{FeCO}_3$  und dem Pyrit  $\text{FeS}_2$  finden sich neben anderen Metallverbindungen Verbindungen des Fe als wesentlicher Bestandtheil vieler Mineralien und treten besonders häufig anhydrides und hydratisches Eisenoxyd, sowie Eisensilikate als zufällige Beimengungen auf. Das tellurische  $\text{H}_2\text{O}$  enthält fast immer mindestens Spuren von Fe-Verbindungen, die sogen. Stahlwasser etwas mehr in Form von Ferrobikarbonat. Fe ist ein wesentlicher, wenn auch in seiner relativen Menge zurücktretender Bestandtheil des rothen Blutfarbstoffes und findet sich in allen Pflanzenaschen vor. Ohne die Gegenwart von Eisenverbindungen vermögen die grünen Pflanzen kein Chlorophyll zu bilden.

Darstellung. a) Chemisch reines Fe wird erhalten: 1. aus Roheisen durch, zum Schluss oxydirendes, Schmelzen im Kalktiegel mittelst der Knallgasflamme, wobei die fremden Bestandtheile, C, Si, S, P, Mn u. s. w., theils als gasförmige Verbrennungsprodukte entweichen, theils als geschmolzene Oxyde und Silikate vom Kalk eingesaugt werden (Troost, Bl. [2] 9. 250). -- 2. Durch Reduktion von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mittelst H in der Glühhitze wird schwammiges oder pulveriges Fe erhalten, welches, um kompakt zu werden, vor dem Knallgasgebläse im Kalktiegel geschmolzen werden muss (Thibergier, J. pharm. [3] 8. 132; Soubeiran und Dublanc, ibid. [3] 4. 187; Gaultier de Claubry, Ch. C. 1859. 215; Deschamps, J. pharm. [3] 38. 250; Dusort, ibid. [3] 39. 415; Luca, C. r. 51. 333, 52. 202; Wöhler, A. 94. 125, 95. 192; Mathiessen und Szczepanowski, Ch. N. 18. 114, 20. 501). Die Reduktion erfolgt nach Moissan (C. r. 84. 1296) stufenweise: bei  $350^\circ$  wird  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , bei  $500^\circ$  zu  $\text{FeO}$  und erst bei  $600^\circ$  zu metallischem Fe reduziert. Das aus dem Eisenoxalate dargestellte Oxyd bleibt im H-Strome bei  $270$  bis  $280^\circ$  unverändert, wird zwischen  $280$  bis  $300^\circ$  zu Oxydul und beim Sied. des Hg zu Metall reduziert (Siewert, J. 1864. 265). Auch Magnus fand die Reduktions-T. des Fe im Gegensatz zu Moissan in der Nähe von  $350^\circ$ . Die Reduktion von verschiedenen O-reichen Oxyden des Fe durch H erfolgt bei verschiedenen hohen T., so die verschiedenen dargestellten Formen des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei  $245$  bis  $260^\circ$ , die des  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bei  $290^\circ$  (Wright und Luff, Soc. 33. 504; Ch. N. 38. 238; vergl. P. A. 136. 51). Statt H lässt sich, wie dies ja bei der hüttenmännischen Gewinnung des Fe eigentlich immer geschieht, CO als Reduktionsmittel verwenden. Nach Wright und Luff (l. c.) wirkt dieses sogar bei merklich niedrigerer T. auf die Oxyde des Fe als H. Die Reduktion des  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  durch H ist wegen der Umkehrbarkeit der Reaktion innerhalb bestimmter T. eine begrenzte (siehe I. S. 362). Bei der Darstellung von Fe aus

Ferrokarbonat oder Ferrooxalat durch Erhitzen in H (Wöhler, A. 95. 192) wird eigentlich das FeO reduziert, welches intermediär entsteht. — 3. Durch Erhitzen von FeCl<sub>2</sub> in H (Peligot, C. r. 19. 670) oder in Zn-Dampf (Poumarède, C. r. 29. 518). — 4. Durch mässiges Erhitzen von Stickstoffeisen etwa bis zur Schmelz-T. des Pb in H (Stahlschmidt, P. A. 125. 37) oder Glühen von Eisenwasserstoff bei Ausschluss von O (Lenz, Ch. C. 1870. 188). — 5. Durch Reduktion von Ferrooxalat mit trockenem Ferrocyankalium und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in der Glühhitze (Zängerle, Rep. Pharm. N. F. 6. 27; Engelhardt, Z. 1861. 238). — 6. Die durch Elektrolyse einer gemischten Lsg. von FeSO<sub>4</sub> und NH<sub>4</sub>Cl von Böttger (Vers. f. chem. u. phys. Vorles. Frankfurt 1846. 17) erhaltene, wie Fe aussehende Substanz ist Stickstoffeisen (vergl. Klein, Soc. d'encouragement 1868. 286; Jacobi, *ibid.*. Varrentrapp, D. 187. 152; Stammer, *ibid.* 190. 116, 256; Lenz, Acad. Petersb. 14. 337); das in derselben Weise von Lenz aus einer gemischten Lsg. von FeSO<sub>4</sub> und MgSO<sub>4</sub> erhaltene Fe enthält, neben CO, CO<sub>2</sub> und N, hauptsächlich H occludirt und wird erst durch die unter 4. angegebene Behandlung zu reinem Metall (Lenz). — 7. Beim Durchleiten von Eisencarbonyl enthaltendem CO durch ein auf 200 bis 350° erh. Glasrohr oder durch Erhitzen einer Lsg. von Eisencarbonyl in schweren Kohlenwasserstoffen vom Sied. 250 bis 300° auf 180° (Mond und Quincke, Ch. N. 63. 301; Ch. C. 1891. II. 249).

b) Das hüttenmässig dargestellte Roheisen ist unreines Kohlenstoffeisen. Ueber seine Gewinnung sowie seine Umwandlung in Stahl und Schmiedeeisen siehe „Eisen und Kohlenstoff“. Weiches Schmiedeeisen ist reineres, besonders C-armes Metall, welches durch Entkohlung von Roheisen gewonnen wird.

**Eigenschaften des reinen Metalls.** Reines Fe in der feinst vertheilten Form, wie es durch bei möglichst niedriger T. durchgeführte Reduktion von Eisenoxyden, Eisenoxalat, FeCO<sub>3</sub>, gewonnen wird, bildet ein schwarzes, pyrophorisches Pulver, welches durch stärkeres Erhitzen in einem indifferenten Medium die Selbstentzündlichkeit verliert, dabei grau wird und dann unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt. Kompaktes, reines Fe ist silberweiss und sehr politurfähig. Das aus FeCl<sub>2</sub> mit H reduzierte wird in regulären, glänzenden Octaëdern, das aus FeCl<sub>2</sub> mittelst Zn gewonnene in dendritischen Formen erhalten, mitunter erscheint es in hohlen Tetraëdern (Peligot, vergl. bezüglich Krystallform des Fe Fuchs, A. 84. 257).

Reines Fe ist weicher als das reinste, weiche Stabeisen, das ihm übrigens unter den technischen Fe-Sorten am nächsten kommt; es lässt sich selbst in dicken Stücken ohne Schwierigkeit mit dem Messer schneiden. Das durch Glühen von elektrolytisch dargestelltem Eisenwasserstoff im Vakuum gewonnene Metall besitzt die Härte 4,5. Immerhin ist es unter den duktilen Metallen das härteste (Calvert und Johnson, D. 152. 129). An Zähigkeit kommen ihm nur Co und Ni nahe. Es lässt sich zu sehr feinem Draht strecken, aber nicht sehr dünn aushämmern. SG. 7,85 bis 7,88.

Linearer Ausdehnungskoeffizient von pulverigem, durch H aus Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gewonnenem, stark komprimirtem Fe bei 40° = 0,00001188, der bei einer T.-Erhöhung von 1° erfolgende Zuwachs des Ausdehnungskoeffizienten

im Mittel  $2,05 \times 10^{-8}$  und die Verlängerung der Längeneinheit bei Erwärmung von 0 bis  $100^\circ$  0,001208 (Fizeau, C. r. 68. 1125). Durch selbst geringfügige Verunreinigungen wird der thermische Ausdehnungskoeffizient beträchtlich verändert. Verschiedene Beobachter fanden daher bei Fe-Sorten verschiedener Reinheit abweichende Werthe: Dulong und Petit (A. ch. [2] 7. 113) zwischen 0 und  $100^\circ$  0,00001182; Kopp (A. 81. 1; P. A. 86. 156) zwischen 13 und  $100^\circ$  0,00001233; Glatzel (P. A. 160. 197) zwischen 16 und  $100^\circ$  0,00001387; Dulong und Petit zwischen 0 und  $300^\circ$  0,00002479; Fizeau (C. r. 68. 1125; P. A. 138. 26) für weiches zu Elektromagneten bestimmtes Fe bei  $40^\circ$  0,00001210, bei  $50^\circ$  0,00101228; für graues Gusseisen bei  $40^\circ$  0,00001061, bei  $50^\circ$  0,00000075; für Huntsman-Stahl bei  $20^\circ$  0,00001018, bei  $30^\circ$  0,00001038, bei  $50^\circ$  0,00001077 (A. ch. [4] 2. 143); für französischen Gussstahl, hart 0,00001322 bei  $40^\circ$ , 0,00001362 bei  $50^\circ$ , angelassen. 0,00001101 bei  $40^\circ$ , 0,00001113 bei  $50^\circ$ ; für englischen Gussstahl, angelassen. 0,00001095 bei  $40^\circ$ , 0,00001110 bei  $50^\circ$  (C. r. 68. 1125); Glatzel für Stahl zwischen 16 und  $100^\circ$  0,00001256 (l. c.). Dass sich Fe auch im gegossenen Zustande nach allen Richtungen gleich ausdehnt, beweist, dass es regulär kryst. (Fizeau).

Reines Fe schmilzt bei  $1550^\circ$  (Pouillet, C. r. 2), bei  $1587^\circ$  (Daniell, Phil. Trans. 1830), nach Pictet (C. r. 88) bei  $1600^\circ$ , nach Bloxam (Metals S. 10) bei  $1804^\circ$ , nach Carnelley (B. 1879. 441) bei  $1804^\circ$ , nach Mackenzie bei  $158^\circ$  Wedgwood. Bei noch höherer T. verdampft es. So entsteht, wenn man den elektrischen Strom des Hare'schen Dephlagrators mittelst Kohlespitzen durch im Vakuum befindliches Fe leitet, Fe-Dampf, der beim raschen Einlassen von Luft unter blitzartiger Lichterscheinung verbrennt. Bei Rothglut ist reines Fe schweisssbar.

Die spez. Wärme beträgt nach Regnault 0,1138, nach Byström (Landolt, Physik.-chem. Tabellen. Berlin 1883. 177) bei  $0^\circ$  0,11164, bei  $50^\circ$  0,112359, bei  $100^\circ$  0,113975, bei  $200^\circ$  0,118821, bei  $300^\circ$  0,126719, bei  $1400^\circ$  0,403149. Die innere Wärmeleitungsfähigkeit (K) des Fe beträgt 14,85, die äussere 0,00266 (ausgedrückt in mg. mm. u. sec. und ermittelt bei einer mittleren T. des Fe-Stabes von  $39,23^\circ$ ) (Weber, J. 1872. 99). Angström (P. A. 118. 423) fand für K bei  $0^\circ$  19,88, bei  $100^\circ$  14,17; Neumann (A. ch. [3] 66. 183) bei  $0^\circ$  (?) 16,38; Lorenz (P. A. [2] 13. 422) bei  $0^\circ$  16,65, bei  $100^\circ$  16,27; Forbes (Edinb. Trans. 24. 73) bei Schmiedeeisen bei  $0^\circ$  20,70, bei  $50^\circ$  17,72, bei  $100^\circ$  15,67, bei  $150^\circ$  15,47, bei  $200^\circ$  13,57, bei  $275^\circ$  12,47; Kirchhoff und Hansemann (P. A. [2] 9. 1) bei Puddelstahl bei  $15^\circ$  14,18, bei Bessemerstahl bei  $15^\circ$  9,64 (P. A. [2] 13. 406), bei einer zweiten Puddelstahlsorte bei  $15^\circ$  13,75 (P. A. [2] 13. 406).

Fe besitzt ein sehr linienreiches Spectrum; als die hellsten Linien desselben bezeichnet Kirchhoff die mit den Wellenlängen 6490, 6399, 5614, 5601, 5585, 5572, 5454, 5446, 5429, 5371, 5327, 5269, 5268, 5232, 5226, 4956, 4920, 4890, 4404, 4325, 4307. Thalén fügte ihnen noch die in Violett befindlichen Linien 4187, 4143, 4132, 4071, 4063, 4045 und Cornu eine grosse Zahl von Linien in Ultraviolett hinzu (vergl. Huggins, Phil. Trans. 154. 139; Watts, Index of Spectra. London 1872; Mascart, Ann. de l'éc. norm. [1] 4. 7; Thalén, Determinat. des longueurs d'onde des raies métalliques. Upsala 1868). Aus der Beobachtung.

dass in den Spectren der Sonnenflecke und Sonnenfackeln nur einzelne Linien in Bewegung erscheinen, während die übrigen in Ruhe verbleiben, schloss Lockyer (Phil. Trans. 164. 179; Proc. R. Soc. 28. 157), dass Fe ein zusammengesetzter Körper und auf der Sonne im dissociirten Zustande vorhanden sei. Der Fe-Dampf lässt nach Lockyer und Roberts (Proc. R. Soc. 23. 344) eine continuirliche Absorption in Blau erkennen.

Den Leitungswiderstand des Fe fand Mathiessen (J. 1858. 108) zu 0,099 (bezogen auf den des Hg), die Leitungsfähigkeit zu 10. Siemens bestimmte die elektrische Leitungsfähigkeit (bezogen auf Hg von 0°) bei 0° zu 8,3401 (P. A. 110. 1); Benoit (C. r. 76. 342) zu 7,861; Landolt (Physik-chem. Tabellen 231) gibt für 0° und 100° die Werthe 9,685 bezw. 6,803 an, welche aus den von Lorenz (P. A. [2] 13. 422) ermittelten Zahlen für die absolute Leitungsfähigkeit berechnet sind unter der von Lorenz gemachten Annahme, dass 1 Quecksilbereinheit =  $0,9337 \cdot 10^9 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ . Die elektrische Leitungsfähigkeit

des geglühten Stahls fand Benoit bei 0° zu 8,704. Kirchhoff und Hansemann die des Puddelstahls bei 15° zu 6,803, des Bessemerstahls bei 15° zu 4,060. Bei einer Erwärmung von 0° auf 100° nimmt die Leitungsfähigkeit um mehr als 38% ab, während die Abnahme für eine Anzahl anderer Metalle konstant = 29% gefunden wurde (Mathiessen und Vogt, P. A. 118. 437; 115. 353). Beim Erhitzen auf 180° verdoppelt, auf 430° vervierfacht, auf 860° verneunfacht sich der Leitungswiderstand des Fe gegenüber dem bei 0° vorhandenen (Benoit, J. 1874. 136). Auch bei längerem Durchleiten des Stromes durch Fe wird der Widerstand um ein Geringes, ca. 0,001, vermehrt.

Reines Fe ist nur temporär magnetisierbar. Es besitzt ein Maximum der Magnetisirbarkeit, welches jedoch nur unter der Wirkung von Induktionskräften erreicht werden könnte, die praktisch nicht herstellbar sind. Dieses Maximum nimmt zwischen 10° und 220° mit steigender T. langsam ab (Rowland, Phil. May. [4] 46. 140; 48. 321; J. 1875. 115). Durch Reduktion mittelst H gewonnenes Fe leitet nach Huggins und Draper (Edinb. Phil. J. N. F. 18. 365) die Elektrizität nicht.

Fe absorbiert bei höherer T. und im geschmolzenen Zustande leicht Gase, namentlich H (I. S. 372) und CO. Beim Glühen von dünnem Fe-Draht im Vakuum entweichen 7 bis 8 Vol. Gas, zu zwei Drittel aus CO bestehend. Noch dünnerer Draht lieferte unter denselben Umständen 12,5 Vol. Gas. Rothglühendes Fe absorbierte 4,15 Vol. CO (Graham, A. Suppl. 5. 1; P. A. 129. 548). Durch diese Fähigkeit, CO und H aufzunehmen und an ein davon freies Medium in der Glühhitze abzugeben, erklärt sich die von Saint Claire Deville und Troost (C. r. 57. 965, 59. 102; P. A. 122. 331; A. 130. 254) beobachtete Permeabilität des glühenden Fe gegen diese Gase. Mit CO gesättigtes Fe weicht in seinen Eigenschaften wenig vom gewöhnlichen Fe ab: es lässt sich jedoch durch Abschrecken nicht härten. Das vom Eisenmeteoriten von Lenarto eingeschlossene Gas, dem Vol. nach das zehnfache des Fe, enthielt nach Odling (Ch. N. 16. 32, 63; J. 1867. 89) neben geringen Mengen von CO und N 85,5% H. Graham (P. A. 131. 151; J. 1867. 1045) hatte daraus 2,85 Vol. durch Glühen im Vakuum ausgetrieben mit 85,68% H, 4,46% CO und 9,86% N. Da Schmiede-

# Eisen.

bei dem Drucke von 1 Atm. nur 1 Vol. H absorbiert, muss sich Graham das Lenartoeisen in einer dichteren Atm. von H mit m Gase gesättigt haben.

Atomgewicht. Meyer und Seubert (Die Atomgew. d. Elem., pzig 1883) berechnen aus den älteren Angaben folgende Werthe: Berzelius durch Ueberführung in Oxyd (Lehrb. 3. 1220; Gilb. 7. 313; A. 8. 185) 54,10, Berzelius (A. 50. 432) durch Ueberführung in Nitrat und weiterhin in Oxyd (Lehrb. 3. 1220; Gilb. 7. 313; A. 8. 185) 54,10, Svanberg und Norlin (A. 50. 32; P. A. 62. 270) durch Reduktion von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mittelst H 55,95, Erdmann und Marchand ebenso (J. pr. 33. 5; A. 52. 212) 55,86, Maumené (A. ch. [3] 30. 380; A. 76. 220; J. pr. 51. 350) durch Ueberführung in Hydroxyd und weiterhin in Oxyd 55,86, Rivot (A. ch. [3] 30. 192; A. 78. 214; J. pr. 51. 314) durch Reduktion von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mittelst H 54,12, Dumas (A. ch. [3] 55. 157; A. 113. 26) durch Titration von  $\text{FeCl}_2$  mit Silberls. 55,84, durch Titration von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  mittelst Silberls. 56,18, Meyer und Seubert selbst entscheiden sich für das AG. 55,88.

Werthigkeit. Durch die D. des Eisenchlorürs (siehe dieses), die der Formel  $\text{FeCl}_3$  entspricht, ist die Zweiwerthigkeit des Fe sichergestellt. Eisenchlorid zeigt oberhalb seines Sied. eine für die Formel  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ , bei höherer T. eine für  $\text{FeCl}_3$  sprechende D. Gibt man die Formel  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  zu und nimmt darin die beiden Eisenatome durch je eine W. verbunden an, so würde das Element in den Verbindungen vom Eisenchloridtypus (Ferriverbindungen, Eisenoxydverbindungen) vierwerthig erscheinen. Aus der hypothetischen Eisensäure  $\text{H}_2\text{FeO}_4$  liesse sich — indess mit sehr geringer Sicherheit — die Sechswerthigkeit des Fe ableiten. Schlüsse auf die W. des Fe aus dem flüchtigen  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  zu ziehen scheint verfrüht, so lange die Konstitution dieser Verbindung nicht genauer bekannt ist.

Chemisches Verhalten. Das Fe ist um so reaktiver, in je feinerer Form es dargestellt ist. Während kompaktes Fe an trockener Luft in der Kälte unverändert bleibt, entzündet sich das aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oder Eisenoxalat bei möglichst niedriger T. mittelst H reduzierte und darin erkaltete an der Luft von selbst (Magnus, P. A. 3. 81, 6. 509; Strömeyer, P. A. 6. 471): während jenes in  $\text{H}_2\text{O}$  (oder feuchter Luft) nur in Verlaufe längerer Zeit sich in hydratisches Eisenoxyd (siehe III. S. 209 und 303) umwandelt und dabei das  $\text{H}_2\text{O}$  unmerklich langsam, wenn überhaupt, zersetzt und selbst in der Kochhitze keine merkliche Menge H entwickelt, entbindet mittelst H reduziertes Fe zwar noch nicht bei 50 bis 60° (Wanklyn und Carius, A. 120. 69), wohl aber aus siedendem  $\text{H}_2\text{O}$  relativ energisch H. Nach Ramann (B. 14. 1433. Hall und Guibourt) wurden so durch 10 g Fe in einer Stunde 12 ccr des Gases gewonnen. In Berührung mit elektronegativen Substanzen wie Hg oder Eisenoxynen entwickelt allerdings auch Fe in dickerer Form H unter Bildung von Eisenhydroxyduloxyd (Hall, G. hourt, A. ch. 11. 43) und selbst bei gewöhnlicher T., rascher bei 400°  $\text{H}_2\text{O}$  Ammoniumsalze von Säuren, die durch nascirender H. auf helle Gelb- oder Weissglut erh., ir

schlag) (Addams, J. pr. 12. 317; Strathing, N. Br. Arch. 22. 305; Darcet, P. A. 31. 496) und oxydirt sich auch, allerdings langsamer, in gleicher Weise bei weniger hohen T. Feinpulveriges Fe lässt sich schon durch die wenig heisse Spiritusflamme an der Luft entzünden. In O verbrennt auch kompakteres Fe in Form von Draht, Uhrfedern u. s. w. unter lebhaftem und hellleuchtendem Funkensprühen, aber ohne Flamme theils zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , theils zu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Letzteres Oxyd entsteht auch, wenn man über glühendes Fe  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf leitet. Mit H bildet Fe, wenn hier nicht bloss eine mechanische Vereinigung vorliegt, eine lose Verbindung (siehe bei H, I. S. 372). Es verbindet sich leicht in der Hitze mit S, Se, Te, schon in der Kälte, namentlich bei Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$ , mit den Halogenen, in höherer T. mit P, As, C, Si und B und legirt sich mit vielen Metallen, so mit Mn, Co, Ni, Al u. s. w. Es zerlegt leicht die H-Verbindungen der Halogene, in der Hitze auch die der Elemente der O-Gruppe, unter Bildung von N, H und Stickstoffeisen das  $\text{NH}_3$ , unter Bildung von Eisenkarburet die Kohlenwasserstoffe, namentlich wenn man es in schwammiger Form, wie es durch Reduktion von Eisenoxyden mit CO in hoher T. erhalten wird, anwendet.

Fe löst sich in den meisten (nicht oxydirenden) Säuren in der Kälte zu Salzen vom Typus des  $\text{FeCl}_2$ , Ferrosalzen, indem es dabei mehr oder minder lebhaft H entwickelt (siehe bei H, I. S. 362). Selbst wässrige Kohlensäure löst genügend fein vertheiltes Fe zu Ferrobikarbonat  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  (Hall, Quart. J. of Sc. 7. 55; Golfier-Besseyre, A. ch. [3] 32. 428). Kalte verd.  $\text{HNO}_3$  löst Fe in der Kälte ohne Gasentwicklung und unter Bildung von Ammoniumnitrat (Ordway, Sill. [2] 40. 316) zu Ferronitrat,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ , heisse im Ueberschusse angewandte zu Ferrinitrat unter Entwicklung von NO.

Unter gewissen Umständen verhält sich Fe gegen starke  $\text{HNO}_3$  indifferent, es wird passiv. Passives Fe widersteht nicht bloss, so lange dieser Zustand andauert, der Einwirkung der  $\text{HNO}_3$  und anderer Säuren, es fällt auch im Gegensatze zum nicht passiven Metalle aus Kupfersalzlsgn. kein Cu. Keine der Beobachtungen über Passivität des Fe scheinen übrigens an reinem Fe gemacht worden zu sein. Denn das galvanisch gefällte Fe, an welchem Lenz (J. pr. 108. 438) Passivität konstatierte, war H-haltig und die nachfolgenden Angaben beziehen sich auf mehr oder weniger kohlenstoffhaltiges Metall. Nach Schönbein wird Fe-Draht durch blosses Eintauchen in konz.  $\text{HNO}_3$ , nach Rénard (C. r. 79. 159) bei sehr niedriger T. durch Berührung mit verd. Säuren passiv, ebenso nach sekundenlangem Erhitzen an der Luft, wodurch eine äusserst dünne, aber dennoch schützende Oxydschicht entsteht. Auch wässrige  $\text{HClO}_3$ , Jodsäure, Chromsäure, Essigsäure und  $\text{H}_2\text{O}_2$  vermögen Fe passiv zu machen. Nach Saint-Edme (C. r. 52. 930) wird in derselben starken  $\text{HNO}_3$  zwar ein Stahldraht, ein weicher Fe-Draht jedoch nur dann passiv, wenn er, den ersteren berührend, gleichzeitig mit diesem langsam zur Hälfte in die Säure getaucht wird. Nach demselben wird Fe in Berührung mit Ni nicht bloss in sehr starker, sondern auch in gewöhnlicher  $\text{HNO}_3$  passiv und büst N-haltiges Fe seine Passivität beim Glühen in H ein (C. r. 106. 1079). Nach de Regnon (C. r. 79. 508) wird Fe als positive Elektrode in  $\text{HNO}_3$  getaucht sofort passiv. Darum wird auch Fe in inniger Berührung mit Pt oder Gaskohle in  $\text{HNO}_3$ , verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{H}_3\text{PO}_4$  getaucht, passiv (Schönn, P. A. Erg.

Bd. 5. 319). Endlich wird auch durch konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , in welcher etwas  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{KClO}_3$  oder  $\text{KJO}_3$  gelöst wurde, das Fe passiv. Passives Fe verhält sich gegen aktives und auch gegen Cu elektromotorisch negativ. Die Passivität des Fe wird aufgehoben, indem man es als negative Elektrode in eine Säure taucht, durch Berührung mit in Lsg. begriffenem aktivem Fe oder Zn innerhalb einer Säure.

Die Passivität des Fe wurde von Keir (Schw. 53. 151; Phil. Trans. 1790. 359) entdeckt. Faraday, Beetz, Heldt, Wiedemann u. A. erklären die Erscheinung durch die Bildung einer dünnen, vor weiterer Einwirkung der Agentien schützenden Oxydhaut. Damit stimmt überein, dass die Passivität nur unter der Einwirkung kräftiger Oxydationsmittel und durch galvanischen Kontakt nur dann eintritt, wenn sich an demselben O auszuschcheiden Gelegenheit findet. Die Behauptung von Martens, dass Fe auch durch Alk. oder konz. Essigsäure passiv würde, ist nach Beetz unrichtig, ebenso nach Schönbein und Beetz (P. A. 39. 342; 67. 286, 365) die Meinung von Mousson (Bibl. univ. 1836; P. A. 39. 330), die später von Varenne (C. r. 89. 783; vergl. Desruelles, *ibid.* 870) ausgesprochen wurde, dass die Passivität durch eine fest anhaftende Haut von NO hervorgerufen würde (siehe auch Ramann, B. 14. 1430).

Nach Zirnité (Ch. Ztg. 12. 355) soll 34%ige Lsg. von NaOH in der Hitze bei Einwirkung eines kräftigen Luftstromes metallisches Fe (auch Fe in Form von Hydroxyd) lösen. Die wasserhelle, eisenhaltige Lauge bleibt einige Tage klar, färbt sich dann gelb und scheidet endlich Eisenhydroxyd aus.  $\text{H}_2\text{S}$  erzeugt darin erst eine tief kirschrothe Färbung, später einen grünscharzen Niederschlag. Zirnité vermuthet in der hellen Lsg.  $\text{NaFeO}_4$ , übereisensaures Natrium (?), welches von  $\text{H}_2\text{S}$  zu Natriumferrat u. s. w. reduziert wird.

Das Fe bildet drei Reihen von Verbindungen: Ferroverbindungen oder Verbindungen der Eisenoxydulreihe vom Typus  $\text{FeX}_2$ , Ferrerverbindungen oder Verbindungen der Eisenoxydreihe vom Typus  $\text{FeX}_3$  oder vielleicht  $\text{Fe}_2\text{X}_6$  und die Ferrate oder Salze der hypothetischen Eisensäure  $\text{H}_2\text{FeO}_4$ . Die wenigen bekannten Ferrate sind ihrer ausserordentlichen Zersetzlichkeit wegen nur mangelhaft studirt. Die Ferrerverbindungen sind die relativ beständigsten, gehen jedoch durch Reduktion leicht in Ferroverbindungen über. Die Salze der Ferrreihe zeichnen sich durch die Neigung aus, verhältnissmässig leicht in basische Salze überzugehen. Salze sehr schwacher Säuren, wie z. B. der Kohlensäure, sind in dieser Reihe nicht bekannt. Die Körper der Ferrreihe zeigen den Charakter ungesättigter Verbindungen, indem sie sich mit O, O und den Elementen des  $\text{H}_2\text{O}$ , Halogenen u. s. w., additionell verbinden; sie gehen hierdurch ausserordentlich leicht in Ferrerverbindungen über.

Zur Erkennung des Fe in seinen Verbindungen überhaupt dienen die charakteristischen Reaktionen der Ferrisalze, in welche bei der qualitativen Analyse die zu untersuchenden Fe-Verbindungen übergeführt werden: Fällung von braunem, flockig-gelatinösem Eisenhydroxyd auf Zusatz von Lsgn. starker Basen, Fällung von Berlinerblau auf Zusatz von Ferrocyankalium, Rothfärbung von sich bildendem Eisenrhodanidrhodankalium auf Zusatz von Rhodankalium zur sauren Lsg.

Die Anwendung des Fe in Form von Gusseisen, Stahl und Schmiedeeisen ist allgemein bekannt.



## Eisen und Wasserstoff.

**Gasförmiger Eisenwasserstoff** entsteht weder, wie Thomson (Syst. d. Ch. übers. von Wolff 1805. 1. 186) und Dupasquier (A. 44. 264) behauptet haben, beim Lösen von Fe in verd. H entwickelnden Säuren (Fresenius und Schlossberger, A. 51. 413), noch, wie Reinsch (J. 1858. 190) gefunden haben will, bei Einwirkung solcher Säuren auf verzinn-tes Eisenblech (Erlenmeyer, N. Jahrb. d. Pharm. 9. 97), noch auch durch Lösen von Eisennatrium in verd. Säuren (Cameron, J. 1860. 181). Was dafür gehalten wurde, war Phosphorwasserstoff.

**Fester Eisenwasserstoff** soll nach Wanklyn und Carius (A. 120. 74) gemengt mit Fe als schwarzes Pulver entstehen, wenn man das Reaktionsprodukt von mit Aether übergossenem  $\text{FeJ}_2$  und Zinkäthyl mit Aether behandelt. Es soll im Gegensatze zu metallischem Fe mit  $\text{H}_2\text{O}$  neben  $\text{FeO}$  H liefern und auch beim Erhitzen für sich H entwickeln. Siehe auch I. S. 372.

## Eisen und Sauerstoff.

Man kennt drei Oxyde:  $\text{FeO}$  Eisenoxydul,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Eisenoxyd, und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Eisenoxyduloxyd, seinem ganzen Verhalten nach eine Verbindung der beiden ersten Oxyde.  $\text{FeO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bilden ausgesprochene Basen,  $\text{FeO}$  sogar eine starke Base. Marchand (J. pr. 18. 184) behauptet auch die Existenz eines Eisensuboxyds  $\text{Fe}_2\text{O}$  (?).

### Eisenoxydul.

#### Eisenmonooxyd, Ferrooxyd.

$\text{FeO}$ ; MG. 71,84<sup>1)</sup>; 100 Thle. enthalten 22,22 O und 77,78 Fe.

Vorkommen nur in Form von Verbindungen: mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  als Magnet Eisenstein, mit  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  als Chromit, mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Hercynit.

Darstellung. Durch Reduktion von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mittelst H unterhalb jener T., bei welcher die Bildung von Metall eintritt (Wackenroder und Stromeyer, Arch. Pharm. 35. 279; 36. 22; vergl. III. S. 288). Nach Debray (C. r. 45. 1018) entsteht  $\text{FeO}$  aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei höherer T. durch Einwirkung von H. gemengt mit 0,3 bis 1 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf, oder von  $\text{CO}$ , das mit dem gleichen Vol.  $\text{CO}_2$  verd. ist, während Leplay und Laurent auf letztere Art nur  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  erhielten (A. ch. 65. 404). Böttger (J. pr. 76. 239) erhielt  $\text{FeO}$  durch Einwirkung kochender Kalilauge auf Ferrooxalat und Auswaschen, wobei es sich zu einem geringen Theile oxydirte, Liebig (A. 95. 116) mit Fe verunreinigt durch Erhitzen von Ferrooxalat bei Luftabschluss auf 160°.

Eigenschaften. Schwarzes, pyrophorisches Pulver, das die Fähigkeit, spontan zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zu verbrennen (Siewert, J. 1864. 266), nach zwölfstündigem Verweilen in einer H-Atm. verliert.

<sup>1)</sup> Minimum.

### Eisenhydroxydul.

#### Eisenoxydulhydrat, Ferrohydroxyd.

vermuthlich  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , ist wohl niemals vollkommen rein erhalten worden, da es sich ausserordentlich energisch oxydirt.

**Darstellung und Eigenschaften.** Ferrosalze werden durch Kali- oder Natronlauge bei Luftabschluss weiss und flockig gefällt (Schmidt, A. 36. 101), der Niederschlag wird mit heissem  $\text{H}_2\text{O}$  bei Ausschluss der Luft gewaschen, in  $\text{H}$  getrocknet und in mit  $\text{H}$  gefüllten Gefässen aufbewahrt. Trotz aller Vorsicht dürfte die erhaltene grüne Substanz schon theilweise weiter oxydirt sein. Im feuchten Zustande oxydirt sich Eisenhydroxydul an der Luft unter freiwilliger Erwärmung, selbst unter Erglühen zu Oxyduloxyd und zu Oxyd. Mit  $\text{H}_2\text{O}$  bildet es an der Luft schnell grünes, hydratisches Oxyduloxyd und weiterhin braunes  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ . Es wird von Säuren unter starker Erwärmung gelöst und absorbirt unter merklicher T.-Steigerung, indem es dieses theilweise zersetzt (Schmidt?),  $\text{CO}_2$ . De Schulten (C. r. 109. 266) erhielt Eisenhydroxydul durch Erhitzen einer Lsg. von 5 g  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem  $\text{FeCl}_2$  in 130 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  mit 200 g  $\text{NaOH}$  im Leuchtgasstrome in Form sehr kleiner grüner, an der Luft sich rasch oxydirender Kryst. Dabei löste sich das anfänglich amorph ausgeschiedene Hydrat in der  $\text{NaOH}$  zum grössten Theile mit grüner Farbe auf.

Eine Nitratlsg. wird davon in der Wärme unter Bildung von  $\text{NH}_3$  reduziert (Kuhlmann, A. ch. [3] 20. 223). Nach Bineau löst es sich in 150000 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  zu einer alkalisch reagirenden, tintenartig schmeckenden Flüss., die an der Luft braune Flocken von  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$  ausscheidet (C. r. 41. 509) und bildet sich in Form einer solchen Lsg. bei Einwirkung von lufthaltigem  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $\text{Fe}$ . Die Bildungswärme von  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  aus ( $\text{Fe}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) ist 68280 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 293).

$\text{FeO}$  und  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  bilden mit Säuren die Ferro- oder Eisenoxydulsalze. Diese werden jedoch bequemer dargestellt, indem man die entsprechenden Säuren auf  $\text{Fe}$ ,  $\text{FeCO}_3$  oder  $\text{FeS}$  einwirken lässt oder Ferrosalzlsg. mit einem entsprechenden Alkalisalz fällt. Sie bilden zum Theile gut kryst., im  $\text{H}_2\text{O}$ -freien Zustande meist farblose, im  $\text{H}_2\text{O}$ -haltigen bläulichgrüne, jedoch nur schwach gefärbte Verbindungen, die, entweder in  $\text{H}_2\text{O}$  oder in verd. Mineralsäuren lösl., durch die verschiedensten Oxydationsmittel und auch durch freien  $\text{O}$  in Ferrisalze übergeführt werden. Bei Mangel an freier Säure entstehen basische, meist unlösl. Ferrisalze, oder es fällt ein Theil des  $\text{Fe}$  als Eisenhydroxyd heraus. Ferrosalze fällen  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$  und  $\text{Pd}$  aus den Lsgn. ihrer Salze metallisch und reduzieren bei Gegenwart von genügenden Mengen an freiem Alkali Platinsalze zu Platinmohr, Mercurisalze zu Mercurverbindungen und nach Hempel Jodsäure zu  $\text{J}$  (A. 107. 97). Durch  $\text{J}$  werden nur verd. Ferrosalzlsgn. und auch diese sehr unvollständig oxydirt (Mohr, A. 105. 53). Aus Lsgn. der Ferrosalze füllen Alkalien weisses, flockiges  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , an der Luft rasch grün, schwarz und rothbraun werdend,  $\text{NH}_3$  fällt das  $\text{Fe}$  unvollständig, da ein Theil als Ammoniumferrosalz in Lsg. bleibt, lösl. Karbonate füllen weisses, im feuchten Zustande

leicht oxydables  $\text{FeCO}_3$ , gelöste Phosphate in neutraler Lsg. weisses Ferrophosphat, Arseniate in neutraler Lsg. weisses Ferroarseniat, beide an der Luft leicht oxydabel, Ferrocyankalium fällt bei Ausschluss von Luft weisses, an der Luft rasch blau werdendes Ferroferrocyanid (charakteristisch), Ferridcyankalium erzeugt einen dunkelblauen Niederschlag von Turnbullsblau (charakteristisch), Schwefelalkalien fällen schwarzes, an der Luft sich unter Braunfärbung leicht oxydirendes Eisensulfür,  $\text{FeS}$ .  $\text{H}_2\text{S}$  fällt aus den Ferrosalzlsgn. starker Säuren nichts, aus denjenigen schwacher Säuren geringe Mengen von  $\text{FeS}$ . Rhodankalium sowie Gerbsäure sind auf reine Ferrosalzlsgn. ohne sichtbare Einwirkung. Ueber das Verhalten von Ferrosalzlsgn. gegen die Karbonate des Ca, Ba und Mg siehe Bauck (J. 1860. 654). Ferrosalze bilden mit Ammoniumsalzen Doppelverbindungen, welche etwas beständiger sind und weder durch Alkalien noch durch  $\text{NH}_3$  gefällt werden. Die alkalisch gemachten grünen Lsgn. dieser Ferroammoniumdoppelsalze lassen an der Luft Eisenhydroxyd fallen. Die Fällung von  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  aus Ferrosalzlsgn. wird auch durch Zucker und ähnliche organische Substanzen verhindert. Ferrosalzlsgn. absorbiren reichlich NO und werden dadurch braun gefärbt. Beim Kochen entweicht das absorbirte Gas. Ferroverbindungen ertheilen der Borax- oder Phosphorsalzerle gerade so wie Ferriverbindungen in der Oxydationsflamme heiss eine gelbe bis dunkelgelbrothe, kalt eine gelbe, in der Reduktionsflamme eine von Ferroborat bzw. Ferrophosphat herührende bouteillengrüne Färbung.

### Eisenoxyduloxyd.

Ferroferrioxyd, Magnetisches Eisenoxyd.

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  oder  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ : MG. 231,48<sup>1)</sup>: enthält in 100 Thln. 72,42 Fe, und 27,58 O.

Vorkommen. Findet sich in schwarzen, regulär-octaëdrischen Krystallen isomorph mit  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  und mit Mineralien der Gruppe der Spinelle als Magneteisenstein mit dem SG. 5,09.

Darstellung und Eigenschaften. In kryst. Form. identisch mit dem Magneteisen, wurde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  erhalten von Deville (C. r. 53. 199) neben etwas  $\text{FeCl}_2$  beim Glühen von Debray's  $\text{FeO}$  (s. III. S. 295) in einem langsamen Strome von  $\text{HCl}$ , von Deville und Caron (C. r. 46. 764) durch Weissglühen eines Kohlentiegels, in welchem sich getrennt von einander Eisenfluorid und  $\text{B}_2\text{O}_3$  befanden, von Hauer (A. W. 13. 546) durch Glühen von Eisenchlorür-Chlorammonium bei Luftzutritt, von Liebig und Wöhler (P. A. 21. 582) durch Schmelzen von  $\text{FeCl}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , von Ebelmen durch heftiges Glühen von Eisensilikaten mit Kalk (C. r. 33. 526), von Debray durch Einwirkung von Alkalisulfaten auf Ferriphosphat bei sehr hoher T. (C. r. 52. 985), von Rose (A. B. 1867. 450) durch Schmelzen von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mit Borax in der reduzierenden Flamme, von Kuhlmann durch Erhitzen von  $\text{FeSO}_4$  mit

<sup>1)</sup> Minimum.

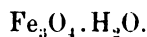
$\text{CaCl}_2$  (C. r. 52. 1283). Die Bildungsweisen bei Reaktionen, welche  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  liefern sollten, erklären sich durch die Fähigkeit des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , bei sehr hoher T. O zu verlieren und theilweise in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  überzugehen. Nach Gay-Lussac (A. 80. 163; Gilb. 42. 265; A. ch. 1. 33) und Regnault (A. ch. 62. 346) entsteht auch bei länger andauernder Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}$  auf glühendes Fe immer reines kryst.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Stromeyer findet in dem Produkte jedoch um so mehr O, bei je höherer T. es entstanden ist. Bezüglich der Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}$  auf Fe und der umgekehrten von H auf  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  siehe I. S. 362 und III. S. 288; vergl. auch Müller (P. A. 129. 159; 133. 336). Durch Einwirkung von CO oder H bei  $350^\circ$  auf  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  entsteht nach Moissan (C. r. 86. 600; vergl. auch Birnie, R. 2. 273, sowie Ackermann und Särnström) ein  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , welches von dem bei hoher T. dargestellten verschieden ist. SG. des letzteren 5,09, des ersteren 4,86. Das  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (?), das Bley durch Entzündung von an einem Magnete hängendem Fe-Pulver erhielt, ist nicht genauer untersucht. Es ist wie der natürliche und künstliche Magneteisenstein magnetisch. Das Verbrennungsprodukt von Fe in der Gebläseflamme oder in O, von Mitscherlich (P. A. 15. 632) als  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  betrachtet, dürfte ebensowenig konstant zusammengesetzt sein, wie der gewöhnliche Hammerschlag, welcher sich beim Glühen von Fe an der Luft als eine nach aussen röthlichgraue, gegen innen schwarzgraue, leicht abblätternde Kruste bildet (Mosander, P. A. 6. 35; Schw. 47. 81; Beaujeu und Mène, C. r. 61. 1135; J. 1865. 262; Berthier, A. ch. [2] 27. 19). Der beim Glühen von  $\text{FeCO}_3$  unter Ausschluss der Luft bleibende, von Krämer als  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  befundene (Arch. Pharm. [2] 41. 29) Rückstand ist nach Döbereiner  $3\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , nach Glasson  $4\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  (A. 62. 89). Sicher ist, dass  $\text{FeCO}_3$  beim Glühen neben  $\text{CO}_2$  auch CO liefert.

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  oder ein Gemenge von diesem mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bildet sich vielfach auch bei dem Betriebe von Eisenwerken als sekundäres Hüttenprodukt. So finden sich nach Koch (Ueber kryst. Hüttenprod. 17) die Eisenplatten an der Sohle der Hochöfen nach sechs bis zehn Jahren völlig in theils derben, theils kryst. Magneteisenstein verwandelt. Vergl. auch Laurent und Holms (A. ch. 60. 330), die  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  an der Sohle von Puddlingsöfen fanden, ferner Sandberger (Jahrb. d. nassau. Ver. f. Naturkunde), Hausmann (Göttinger Nachr. 1852. 177), Scheerer (ibid. 1855).

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  wird bei jeder T. von  $400^\circ$  bis zur stärksten Hitze durch H zu Metall reduziert (Gay-Lussac, Regnault, vergl. Deville l. c.). Ebenso durch CO. Die Reaktion zwischen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und CO ist umkehrbar und daher innerhalb bestimmter T. begrenzt (Despretz, A. ch. 43. 222; Göbel, J. pr. 6. 386; Leplay und Laurent, A. ch. 65. 404). Bezüglich der Wirkung von CO, gemengt mit  $\text{CO}_2$ , s. Laurent (A. ch. 65. 423), auch Ackermann und Särnström (B. 1883. 783). Auch durch Glühen von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in einem Strome von  $\text{NH}_3$  oder beim Erhitzen mit K oder Na bildet sich Fe. Eine zur Lsg. des Ganzen ungenügende Menge HCl bildet  $\text{FeCl}_2$  und lässt  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ungelöst zurück und eine Lsg. des ganzen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in Säuren verhält sich wie ein Gemenge von Ferro- und Ferrisalzen oder wie Doppelverbindungen von beiden. Lefort (C. r. 34. 488), der eine Reihe von Eisenoxydoxydulsalzen dargestellt hat, gibt für dieselben als charakteristisch an: tief-

blaue Fällung mit KCN, ebenso mit Ferrocyankalium, grünlichblaue mit Ferridcyankalium. Ihre Lsgn. sollen nach Erhitzen auf 60° diese charakteristischen Eigenschaften nicht mehr zeigen. Sie sollen nur durch Lösen von nach Lefort dargestelltem hydratischem  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (siehe weiter unten) in verd. Säuren, nicht durch Mischen von Ferri- und Ferrosalzlsgn. oder durch partielle Reduktion von Ferri- oder partielle Oxydation von Ferrosalzen entstehen.

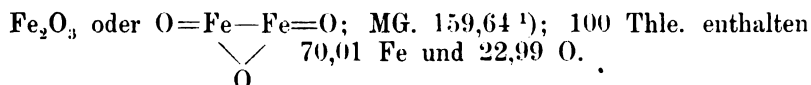
### Eisenhydroxyduloxyd.



Aequimolekulare Mengen von Ferro- und Ferrisalz werden mit  $\text{NH}_3$  oder KOH gefällt (Liebig und Wöhler, P. A. 21. 583; Abich, P. A. 23. 354; Wöhler, A. 22. 56; Mercer, Phil. Mag. J. 20. 340; Lefort, C. r. 34. 488). Lefort giesst die Ferro-Ferrisalzmischung in die überschüssige siedende Kalilauge. Böttger (Beiträge 2, 12) fällt eine Lsg. von  $\text{FeSO}_4$  mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und kocht die Fällung bei Luftzutritt mit KOH (vergl. Noel, N. J. Pharm. 1. 62). Das Kochen muss bei diesen Darstellungen fortgesetzt werden, bis der Niederschlag braunschwarz und körnig geworden ist. Er ist dann an der Luft unveränderlich. Preuss (A. 26. 96) und Wöhler (A. 28. 92) gewinnen ein hydratisches  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , indem sie frisch gefälltes Eisenhydroxyd mit überschüssigem feinpulverigem Fe und  $\text{H}_2\text{O}$  kochen und vom Fe-Pulver durch Schlämmen trennen. Die Reduktion des  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$  erfolgt hier dadurch, dass das Fe das  $\text{H}_2\text{O}$  infolge der Berührung mit dem Hydroxyde zersetzt und so den zur Reduktion nöthigen H liefert. Die Fähigkeit des Eisenhydroxyds, metallisches Fe zur  $\text{H}_2\text{O}$ -Zersetzung anzuregen, erklärt die zunehmende Geschwindigkeit, mit der einmal angerostetes Fe in  $\text{H}_2\text{O}$  oder in feuchter Luft weiter rostet. Durch Wöhler und durch Hall (Quart. J. of Sc. 7. 55) wurde nachgewiesen, dass beim Rosten des Fe unter einer hohen  $\text{H}_2\text{O}$ -Schicht, also bei spärlichem Zutritte von O, sich zuerst hydratisches  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bildet, das sich allmählich weiter oxydirt. (Ueber das Rosten des Fe siehe Näheres S. 303 bei hydratischem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  verliert sein  $\text{H}_2\text{O}$  vollständig bei 19° unter Zurücklassung von schwarzem  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Lefort). Es bildet eine amorphe, braunschwarze, stark magnetische Masse von muschligem Bruche und ist unmittelbar nach der Fällung in der Flüss. magnetisch. Aus seinen gelben Lsgn. in Säuren wird es durch starke Basen mit den ursprünglichen Eigenschaften gefällt.

Der Eisenmohr oder Aethiops martialis von Lemery, erhalten durch längeres Stehenlassen von Fe-Pulver mit  $\text{H}_2\text{O}$  in flachen Gefässen und Abschlämmen, und das Ferrum oxydatum nigrum, zwei früher officinelle Präparate, enthalten neben hydratischem  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  auch hydratisches  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in wechselnden Mengen. Ferrum oxydatum nigrum wird gewonnen, indem man Eisenhydroxyd mit wenig Olivenöl anreibt und so lange bei Luftausschluss erh., bis keine brennbaren Gase mehr entweichen. Es enthält FeS, wenn das zur Darstellung verwendete Hydroxyd aus Ferrisulfat bereitet und nicht vollkommen gewaschen worden war.

## Eisensesquioxid, Ferrioxyd.



Vorkommen. Hexagonal, isomorph mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  als Eisenglanz, in dünnen Blättchen als Eisenglimmer, in faseriger Form und weniger hart als Rotheisenstein, Glaskopf, Blutstein, in geringerer Menge aber sehr häufig vielen anderen Mineralien und Gesteinsarten beigemengt.

Darstellung und Bildungsweisen. Das Metall und seine niedrigeren Oxydationsstufen in  $\text{H}_2\text{O}$ -freier oder hydratischer Form, sowie Ferrokarbonat (1.), ferner die Sulfide des Fe gehen beim oxydierenden Erhitzen, hydratisches  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  beim Erhitzen überhaupt in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  über. Es bleibt als Rückstand beim Glühen von  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_6$ ,  $\text{FeSO}_4$  (2.), sowie beim Schmelzen von Eisenfeile mit Salpeter und Ausziehen des gebildeten  $\text{K}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  (3.) und entsteht nach Vogel (D. 132. 275) beim Erhitzen von noch feuchtem, gewaschenem Ferrooxalat an der Luft (4.), nach Sénarmont (A. ch. [3] 30. 129, J. 1850. 326) durch zweitägiges Erhitzen von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  mit  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder auch von  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$  mit einer Lsg. von  $\text{CaCl}_2$  oder  $\text{NaCl}$  im geschlossenen Rohre auf 160 bis 180°. (1.) ist der *Crocus martialis adstringens*, (2.) das bekannte *Caput mortuum* oder *Colcothar vitrioli*, (3.) der *Crocus martis* Zwelferi der älteren Pharmacopoen, (4.) wird als Polirroth empfohlen. Wibel (Reduktion von Kupferoxydsalzen, Hamburg 1864. 9) erhielt  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in der Form des Eisenglimmers durch zehnstündiges Erhitzen gemischter Lsgn. von  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{FeSO}_4$  auf 210° und Mitscherlich eisenglimmerähnliche Blättchen, beim Erhitzen von  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  in lufthaltigen Gefäßen (P. A. 15. 630). Auch das nach den oben erwähnten Methoden dargestellte amorphe  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wird kryst. erhalten durch Schmelzen mit Borax und Lösen der Borate mit verd. HCl (Hauer, A. W. 13. 456; Rose, A. B. 1867. 450) oder nach Deville (C. r. 52. 1264) durch Ueberleiten eines schwachen Stromes von HCl über ziemlich stark glühendes, amorphes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Hält man bei den beiden letzten Verfahrunsarten möglichst niedrige T. ein, so erhält man das  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in eisenglimmerähnlichen Blättchen, während bei stärkerem Glühen ein Produkt gewonnen wird, das dem Eisenglanz von Elba gleicht. Bruhns (Ch. C. 1889. II. 886) erhielt künstlichen Eisenglanz durch Ueberleiten von  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf bei Gegenwart von Spuren von  $\text{NH}_4\text{F}$  über  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  unterhalb 300°.

Eigenschaften. Nach heftigem Glühen stahlgrau, zerrieben roth, SG., je nachdem es mehr oder weniger geglüht worden war. 5,17 bis 5,04 (Rose); kubischer Ausdehnungskoeffizient 0,00004 (H. Kopp. vergl. Fizeau, A. ch. [4] 8. 335); im Töpferofen unter theilweiser Umwandlung in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  schmelzbar (Rose, P. 74. 440), nach Elsner

<sup>1)</sup> Minimum.

(J. pr. 99. 257) im Porzellanofen etwas flüchtig (wohl nicht unzersetzt). Spez. Wärme (als Eisenglanz) 0,1692 (Neumann).

Setzt man nach Plücker den Magnetismus des Fe = 100 000, so ist der des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  = 759 (P. A. 74). Nach Anderen soll nur stark geglühtes, demnach  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  enthaltendes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oder Ni oder Co enthaltendes Oxyd magnetisch sein (vergl. B. Smith, Ch. N. 31. 210). Malaguti und Lallemand (A. ch. [3] 64. 214; J. 1863. 256) sowie Malaguti (C. r. 55. 350) unterscheiden magnetisches und nicht magnetisches  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . So soll man durch Füllen eines Ferrosalzes mit  $\text{NH}_3$ , Oxydation des Niederschlages mittelst Luft und Erhitzen auf  $300^\circ$ , oder durch Erhitzen von  $\text{FeCO}_3$  oder eines Ferrosalzes einer organischen Säure an der Luft magnetische, von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  freie Produkte, durch Erhitzen von aus Ferrisalzen gefülltem  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$  ein nicht magnetisches Oxyd erhalten. Die magnetische und nicht magnetische Modifikation unterscheiden sich auch durch das SG. (Malaguti, A. ch. 69. 214). Magnetisches, auf  $300^\circ$  erh. gewesenes Oxyd zeigte SG. 4,686, nicht magnetisches, ebenso hoch erh. gewesenes 4,784 bei  $15^\circ$ . Die spez. Wärme beider war 0,1794. Bei heller Rothglut verlor das magnetische Oxyd seinen Magnetismus und besaßen dann beiderlei Oxyde die gleiche Wärmekapazität 0,1734 und dasselbe SG. 5,144, waren demnach beide in dieselbe dritte Modifikation übergegangen (vergl. Greiss, P. A. 98. 478; Rammelsberg, P. A. 104. 497; de Luca, C. r. 55. 615; Philipson, Bl. [2] 7. 322). Für Colcothar fand Regnault (J. 1863. 257, Anmerkung) die spez. Wärme 1726.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist sehr hygroskopisch. Es löst sich in Säuren um so schwieriger, je höheren T. es ausgesetzt war. Mitscherlich (J. pr. 81. 110) empfiehlt zur Lsg. das zehnfache Gewicht einer kochenden Mischung von 8 Thln.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 3 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ ; auch durch anhaltende Digestion mit wässriger  $\text{HCl}$  lässt es sich in Lsg. bringen, sowie durch Schmelzen mit  $\text{KHSO}_4$ . Nach Erhitzen mit Alkalien und deren Karbonaten löst es sich in Säuren leicht.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gibt je nach der T. seinen O theilweise oder ganz an oxydable Körper ab und kann, da seine Reduktionsprodukte,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und Fe, an der Luft geglüht, wieder O aufnehmen, als O-Uebertäger bei Verbrennungsprozessen dienen (Gräber, A. 111. 124; Kuhlmann, Cr. r. 49. 257, 428 und 52. 1169; Robin, C. r. 49. 500; Thénard, C. r. 49. 289; Hervé Mangon, C. r. 49. 215).

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  wird durch H je nach der T. zu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oder Fe reduziert (siehe III. S. 288). Je 1 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf mit 1 bis 3 Vol. H gemengt reduziert  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nur zu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; ist das Verhältniss 4 Vol. H: 1 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$ , so tritt Reduktion zu Metall ein (Debray). Glühendes amorphes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  entzieht einem Gemenge von  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf und H den letzteren vollständig (Müller, P. A. 144. 609). Kohle reduziert erst oberhalb  $400^\circ$ , aber selbst bei  $1200^\circ$  nur 0,75 des Oxyds (Parry, Ch. N. 27. 313; J. 1873. 263). Im Kohletiegel bei Weissglut liefert nach Berthier  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  erst nach vollständiger Umwandlung in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  metallisches Fe. Dies erklärt sich vielleicht durch die Beobachtung von Laurent (A. ch. 65. 404) und Debray (C. r. 45. 1018), dass  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  durch ein Gemenge gleicher Vol. von CO und  $\text{CO}_2$  nur zu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  reduziert wird (vergl. Leplay und Laurent, A. ch. 65. 403; J. pr. 13. 284; Ackermann und Särnström, B. 1883. 783). Die Erklärungen von Degen (A. 29. 261) und Becquerel (A. ch. 49. 131) supponiren eine der Wanderung von

Jonen ähnliche Bewegung des O vom noch unangegriffenen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gegen die Kohle hin. Bei Reduktion von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  durch CO entsteht Kohlenstoffeisen (Göbel, J. pr. 6. 386; Stammer, P. A. 82. 136).  $\text{CH}_4$  reduziert bei lebhafter Rothglut zu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , in höherer T. zu  $\text{FeO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  zu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , bei stärkerem Glühen zu Kohlenstoffeisen, gemengt mit C (Müller, P. A. 122. 139).  $\text{NH}_3$  reduziert in der Glühhitze zu N-haltigem Fe (siehe Stickstoffeisen). Beim Glühen von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in einem Strome von Cl sublimirt langsam  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  (Weber, P. A. 112. 619; J. 1861. 148), beim Glühen in einem raschen Strome von HCl entsteht  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (Sainte-Claire-Deville, C. r. 52. 1264; J. 1861. 5); S bildet in der Glühhitze FeS und  $\text{SO}_2$ .

Anwendung. Das natürlich vorkommende dient als Eisenerz, dieses und künstlich dargestelltes wegen seiner Härte als Polirmittel, Caput mortuum als Anstrichfarbe, als Pigment in der Glas- und Porzellanindustrie, zur Darstellung von Eisenpräparaten.

### Eisenhydroxyde.

A. *Unlösliche*. Tommasi (B. 1879. 1929, 2334; Bl. [2] 38. 152; Monit. scientif. [4] 2. 164; vergl. Muck, Ch. Z. 1888. Nr. 54; Tommasi und Pellizzari, Bl. 37. 196) unterscheidet die Reihe der rothen und der gelben Hydroxyde weiter unten als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Reihe bezeichnet. Die Glieder der ersteren werden durch Anhydrisirung aus dem unbeständigen  $\text{Fe}_3(\text{OH})_6$  erhalten, welches durch Basen aus Ferrisalzlsgn. gefällt wird, die der letzteren durch Oxydation von hydratischem FeO oder  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oder  $\text{FeCO}_3$ . Der Reihe der rothen Hydroxyde gehören an: das unbeständige und daher nicht genau gekannte  $\text{Fe}_3(\text{OH})_6$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , welches bei  $50^\circ$  anfängt  $\text{H}_2\text{O}$  zu verlieren, und  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , welches bei  $92^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$  verliert. Das aus diesen Verbindungen bei möglichst niedriger T. erhältliche braune  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vom SG. 5.1 verglimmt bei stärkerem Erhitzen. Die rothen Hydroxyde lösen sich selbst in schwachen Säuren und in  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  leicht und werden aus letzterer Lsg. durch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgeschieden. Zu den gelben Hydroxyden gehören:  $\text{Fe}_3(\text{OH})_6$ , bis  $70^\circ$  beständig,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , erst oberhalb  $105^\circ$ , und  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , erst oberhalb  $150^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$  verlierend. Das dieser Reihe entsprechende  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist rothgelb und vom SG. 3.95; es verglimmt nicht; die gelben Hydroxyde sind in Säuren wenig, in Lsgn. von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  gar nicht lösl. Sie behalten das letzte Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  und selbst mit Lsg. von  $\text{CaCl}_2$ . Indess sind ausser den von Tommasi berücksichtigten Verbindungen noch Eisenhydroxyde anderer Zusammensetzung theils in der Natur vorgefunden, theils künstlich dargestellt worden (vergl. Hager, Pharm. Centr. N. F. 25. 539).

$2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , in der Natur als Turgit, von Davies (Soc. [2] 4. 69) aus dem mittelst Ferrisalzlsg. und Alkali gewonnenen Eisenhydroxyd durch 100stündiges Erhitzen auf  $100^\circ$  oder 1000- bis 2000stündiges Erhitzen auf  $50^\circ$  und Trocknen zwischen 50 bis  $100^\circ$  als ziegelrothes Pulver dargestellt, vom SG. 4.545, lösl. in HCl, sehr langsam in  $\text{HNO}_3$ .

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , natürlich als Göthit, rhombisch. Wurde in Form hexagonaler Blättchen mit Bronzeglanz in dem Schlamm und in den angegriffenen Schichten gefunden, die nach jahrelang wiederholtem Natron-



schmelzen bei Dunkelrothglut in einem gusseisernen Kessel sich gebildet hatten. SG. 2,92; verliert  $H_2O$  erst oberhalb  $200^\circ$ ; enthielt 1,6% Mn als  $Mn_2O_3$  (Brunck und Gräbe, B. 1880. 725).

Die  $\alpha$ -Verbindung entsteht aus gefällttem Eisenhydroxyd durch Trocknen bei  $100^\circ$  oder durch jahrelanges Verweilen unter  $H_2O$  und Trocknen an der Luft (Schiff, A. 114. 199), auch durch freiwillige Zersetzung einer Lsg. von Kaliumferrat (Schaffner, A. 51. 117), sowie durch Erhitzen von Nitoprussidnatrium mit konz. Kali- oder Natronlauge (Roussin, A. ch. [3] 52. 285). Das Schiff'sche Präparat war amorph, unter  $H_2O$  ziegelroth, trocken blutroth, unlösl. in kalten Säuren, wölsl. in warmer  $HCl$ ,  $H_2SO_4$  und  $HNO_3$ ; ordnet sich demnach Tommasi's Klassifikation nicht gut unter.

Die  $\beta$ -Verbindung erhielt Muck (Z. [2] 4. 41; J. 1867. 287) durch Fällung einer Lsg. von  $FeSO_4$  mit einer Mischung von  $Na_2CO_3$  und  $NaOCl$  bei  $100^\circ$  und Trocknen bei  $100^\circ$ . Hinterlässt bei dunkler Rothglut ein rothbraunes Oxyd, das etwas höher erh., hellziegelroth, auf beginnende Weissglut gebracht, hell ockergelb, sehr heftig geglüht violettroth ist und nicht verglimmt. Bei niedrigeren Fällungs-Tn. entstehen  $H_2O$ -reichere Produkte. Andere Bildungsweisen gleichzusammengesetzter Eisenhydroxyde siehe bei Wibel (Redukt. v. Kupferoxydsalzen durch Eisenoxydulsalze. Hamburg 1864) und Frickhinger (Repert. [2] 41. 158) und weiter unten bei lösl. Eisenhydroxyd.

$2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ , natürlich als Raseneisenstein (Sumpferz, Limonit, Wiesenerz) identisch mit dem an Fe unter lufthaltigem  $H_2O$  sich ansetzendem Roste und dem Crocus aperitivus der älteren Pharmacopöen. Entsteht ausserdem in kryst. Form durch zweijährige Einwirkung von  $H_2O$  auf das Wittstein'sche  $Fe_2(OH)_6$  bei gewöhnlicher T. (Wittstein. Pharm. Viertelj. 1. 275) und war in diesem Falle llösl. in  $HCl$ , wölsl. in Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure. Lefort (J. 1851. 358) erhielt ein gleich zusammengesetztes Hydroxyd durch Füllen einer Ferrisalzlg. mit Alkalilauge in der Hitze und Trocknen des Niederschlags neben  $H_2SO_4$ ; ebenso mittelst  $NH_3$  Péan de St. Gilles. Lefort's Hydroxyd, gelb bis ockerbraun, zieht an der Luft eben so viel  $H_2O$  an, als es selbst enthält, ist in Essigsäure blutroth lösl., hingegen darin unlösl. bei Gegenwart von auch nur Spuren von  $NH_3$ , liefert mit Essigsäure und Ferrocyankalium sofort Berlinerblau und verglimmt beim Erhitzen nicht.

Der gewöhnliche **Eisenrost** bildet sich auf blankem Fe durch die vereinte Einwirkung von  $H_2O$ ,  $CO_2$  und O. Dabei entsteht intermediär  $Fe(HCO_3)_2$  neben H. Dieses wird nach vorheriger Dissociation zu  $FeCO_3$ ,  $H_2O$  und  $CO_2$  zu Eisenhydroxyd oxydirt unter abermaliger Bildung von  $CO_2$ . Das  $CO_2$  verwandelt im Vereine mit dem  $H_2O$  eine neue Menge Fe in Ferrobikarbonat um u. s. w. Eine ähnliche Rolle wie  $CO_2$  spielen auch Spuren anderer flüchtiger Säuren, ferner von Metall- und namentlich Ammoniumsalzen. Eine unerlässliche Bedingung für das Auftreten des Rostes ist nach Brown die Gegenwart von flüss.  $H_2O$ , in welchem O und  $CO_2$  oder die anderen genannten Substanzen gelöst sind. Die Rostbildung findet anfangs langsam, später, nachdem bereits eine Rostschicht gebildet ist, mit zunehmender Geschwindigkeit statt, sei es, weil der schon gebildete Rost als O-Ueberträger (Kuhlmann) oder durch seine grosse Hygroskopizität wirkt (Hutten, Ch. C. 1872. 819; Crace-Calvert, D. 196. 129; Wagner, D. 218. 70; D. 157.

153; Brown, Ch. C. 1890. 212). Mittel gegen das Rosten: Anstriche mit neutralen Fetten, trocknenden Oelen, Theer, Asphaltlsgn. unter Ausschluss von leicht O gebenden Beimengungen; Bildung einer festhaftenden Schicht von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Verzinnen, Verzinken oder selbst blosser Kontakt des Fe mit Zn, oder einer Zn-reichen Cu-Legirung. Zusatz von Alkali zum  $\text{H}_2\text{O}$ , welches mit dem Fe in Berührung kommt (Jouvin, C. r. 52. 529, 580; D. 157. 136; Becquerel, C. r. 52. 1053; D. 161. 438; Thirault, C. r. 52. 1169; D. 155. 431. 162. 46; Hess, D. 221. 94; Mallet, Polyt. Centralbl. 1861. 283; Bower, B. 12. 1734.

$3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (bei  $100^\circ$  getrocknet) entsteht nach Muck bei nicht zu langem Schmelzen von basischem Ferrisulfat mit KOH und Auslaugen der Schmelze mit  $\text{K}_2\text{O}$ . Liefert bei mässigem Glühen ein hellziegelrothes, bei stärkerem ein gelbes Oxyd.

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Die  $\alpha$ -Verbindung entsteht durch kaltes Füllen von Ferrisalzlsn. und Trocknen der gewaschenen Fällung neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; in Säuren lösl., bleibt es auch nach jahrelangem Verweilen unter  $\text{H}_2\text{O}$  und wird hierbei nicht kryst., verliert bei  $75^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$ . Die  $\beta$ -Verbindung entsteht nach Muck durch Fällung von  $\text{FeSO}_4$  mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{NaOCl}$  bei gewöhnlicher T. und Trocknen bei  $100^\circ$ ; verglimmt nicht. Weltzien erhielt ein damit vielleicht identisches Hydroxyd (A. 138. 129) durch Zusatz von KOH, dann überschüssigem  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu  $\text{FeSO}_4$  und Trocknen der Fällung bei  $100^\circ$ .

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2(\text{OH})_6$ , natürlich als Limnit, von Wittstein (Pharm. Viertelj. 2. 372) aus Ferrisulfat durch Fällung mit  $\text{NH}_3$ , Waschen, Trocknen in gelinder Wärme, dann  $\frac{1}{2}$  Stunde bei  $100^\circ$  erhalten. Hochgelbe, amorphe Körner, ziemlich leicht in organischen Säuren lösl. Nach dem Waschen der Winterkälte ausgesetzt, wird es braun, deutlich mikrokrySTALLINISCH, ohne, bei  $100^\circ$  getrocknet, die Zusammensetzung zu ändern, nur in konz., nicht in verd. Essigsäure lösl., aus dieser Lsg. durch  $\text{H}_2\text{O}$  theilweise fällbar (Limberger, Pharm. Viertelj. 2. 372). Aus einer Lsg. von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  bei verschiedenen T. gefälltes Eisenhydroxyd zeigt nach Hampe (Ch. C. 1889. II. 906) wechselnde Zusammensetzung:

Gefällt bei T.°	0	20	25	30	40	60	80	100°
% $\text{Fe}_2\text{O}_3$	54,6	51,4	50,4	46,1	—	66,2	70,1	—
% Glühverlust	45,4	48,6	49,6	53,9	—	33,8	29,9	—

bei  $40^\circ$  wurden zwischen 43,9 bis 53,2%, bei  $100^\circ$  zwischen 72,3 bis 92,7% wechselnde Glührückstände erhalten. Die T. bei  $40^\circ$  und bei  $100^\circ$  scheint ein Wendepunkt zu sein, bei dessen Ueberschreitung plötzliche und tiefgreifende Zersetzung des Eisenhydroxyds stattfindet. Das bei  $100^\circ$  gefällte Hydroxyd war nicht wie die bei anderen T. gefällten Präparate schwarz, sondern eigenthümlich rothbraun mit violettem Schimmer. Dieselbe Farbe nahm auch Eisenhydroxyd an, welches in mit  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf bei  $100^\circ$  ges. Atmosphäre etwas über  $100^\circ$  erh. wurde. Das bei  $30^\circ$  gefällte Produkt hielt sein  $\text{H}_2\text{O}$  besonders fest.

B. *Lösliche Eisenhydroxyde*. Es sind deren zwei bekannt: 1. Graham's lösl. Eisenhydroxyd. Lsg. von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  wird mit frisch gefälltem  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$  gesättigt oder mit Ammoniumkarbonat versetzt, so lange der entstehende Niederschlag sich noch löst, die rothe Flüss. bis

zu einem Gehalte an 4% fester Substanz verd. und der Dialyse unterworfen. Nach 14tägigem Dialysiren enthält die Lsg. auf 98,5 Thle. Hydroxyd noch 1,5 Thl. gebundener HCl. Durch Dialyse einer Lsg. von Ferriacetat gewonnenes gelöstes Eisenhydroxyd enthält auf 94 Thle. Hydroxyd 6 Thle. Essigsäure. Diese Lsgn. von kolloidalem  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$  lassen sich durch Kochen etwas konzentriren, gerinnen aber dann. Durch Spuren von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Alkalien und lösl. Salzen, nicht aber durch HCl,  $\text{HNO}_3$ , Alk., Zucker tritt Gerinnung zu einer dunkelrothen durchscheinenden, elastischen Gallerte ein, die unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. in verd. Säuren,  $\text{HNO}_3$  ausgenommen, ist. Die Lsgn. des Graham'schen kolloidalen Eisenhydroxyds sind noch bei einem Gehalte von 1% tief roth gefärbt (Graham, A. 121. 46; J. 1861. 75). Magnier de la Source (C. r. 90. 1352) erhielt bei lange fortgesetzter Dialyse ein Präparat von der Zusammensetzung  $116\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{Cl}_6$  und hält die Existenz eines kolloidalen chlorfreien Eisenhydroxyds damit für erwiesen. Grimaux (C. r. 98. 105) erhielt durch Vermischen absolut alkoholischer Lsgn. von Natriumäthylat und  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  nach Abfiltriren des NaCl eine Lsg. von Ferriäthylat, die mit  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt und bis zur Entfernung des Alk. abgedampft, sich wie lösl. kolloidales Eisenhydroxyd verhielt. Sabanejeff (Ch. C. 1891. I. 11) vermochte völlig Cl-freies, kolloidales Eisenhydroxyd nicht darzustellen. Das reinste Präparat entsprach der Formel  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 116\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ . Die auf Sabanejeff's Veranlassung von Speransky ausgeführten Depressionsbestimmungen und Analysen ergaben für die verschieden vollständig dialysirten Präparate Werthe, welche beiläufig den Formeln  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 16\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ ,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 24\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ ,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 25\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ ,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 29\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ ,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 40\text{Fe}_2(\text{OH})_6$  entsprachen; doch ist die beobachtete Depression fast ausschliesslich auf Rechnung des  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  und das MG. des Eisenhydroxyds ausserordentlich gross zu setzen. Nimmt man die Depression in obigen Fällen als wirklich vom  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  stammend an, so berechnet sich daraus das MG. zu 300, während die Formel  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 324$  verlangt. Die von Raoult beobachtete sechsmal grössere Depression erklärt sich wohl durch Dissociation. Ueberschuss von Eisenhydroxyd scheint somit die Dissociation des  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  in wässriger Lsg. hintanzuhalten. Auch die Elektrizitätsleitungsfähigkeit nimmt nach Speranski mit fallendem Cl-Gehalte ab. Kolloidales Eisenhydroxyd scheint somit kein Leiter zu sein.

2. Das lösl. Eisenhydroxyd von Péan de St. Gilles unterscheidet sich vom vorhergehenden durch die Orangefarbe seiner Lsgn., durch ihr opalisirendes Aussehen und die Unlöslichkeit des aus ihnen durch Spuren von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCl,  $\text{HNO}_3$  und Alkalisalzen abgeschiedenen Coagulum in kalten Säuren. In  $\text{H}_2\text{O}$  ist es hingegen lösl. Péan de St. Gilles (A. ch. [3] 46. 47; J. 1855. 401) kocht das mit  $\text{NH}_3$  aus  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  gefällte  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$  8 Stunden lang mit  $\text{H}_2\text{O}$  und löst das ziegelroth gewordene ca. 10%  $\text{H}_2\text{O}$  enthaltende Hydrat, welches von heisser konz.  $\text{HNO}_3$  gar nicht, von konz. HCl erst in der Hitze gelöst wird, in verd. kalten Säuren -- HCl,  $\text{HNO}_3$ , Essigsäure -- und füllt die erhaltene rothe, im auffallenden Lichte opalisirende Flüss. durch Spuren von konz. HCl,  $\text{HNO}_3$  oder Alkalisalzen. Körniger Niederschlag, lösl. in reinem  $\text{H}_2\text{O}$ , beim Erhitzen nicht verglimmend, gibt mit Essigsäure und Ferrocyankalium kein Berlinerblau. Ein kolloidal sich lösendes Hydroxyd von denselben Eigenschaften erhält man durch Erhitzen einer Lsg. von

frisch gefälltem  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$  in kalter verd. Essigsäure, wobei die Flüss. viel dunkler und im auffallenden Lichte opalisirend wird, und Fällen mit Spuren von konz. Säuren und Alkalisalzlsgn. Debray (C. r. 68. 913; J. 1869. 264) gewinnt eine gleiche Verbindung durch Erhitzen von Eisenchloridlsg. bis zum Erscheinen der Opalescenz und Fällen mit Kochsalz, Scheurer-Kestner (A. ch. [3] 57. 231; J. 1859. 211) durch 72stündiges Erhitzen der Lsgn. von basischen Eisennitraten im geschlossenen Rohre auf  $100^\circ$ , Fällen mit Spuren konz. Säuren oder Alkalisalzen, Absaugen auf unglasirtem Porzellan. Scheurer-Kestner's Produkt, im Uebrigen von denselben Eigenschaften wie das von Péan de St. Gilles, bildet schwarze Blättchen von der Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Es ist auch in Lsgn. basischen Eisennitrats enthalten, welche monatelang der Wirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt waren.

Nach Krecke (J. pr. [2] 3. 286, vergl. III. S. 313) entsteht in säurefreien Lsgn. von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  bei gewöhnlicher T., rascher bei  $100^\circ$  im geschlossenen Rohre, das Graham'sche kolloidale Eisenhydroxyd neben freier HCl. Mit der Dauer der Erwärmung und der Höhe der T. wächst die Menge des entstehenden kolloidalen Hydroxyds. Es bildet sich ausserdem bei um so niedrigerer T., je verd. die Lsg. Je konz. die Lsg., um so mehr  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  bildet sich beim Abkühlen aus dem in der Hitze entstandenen Hydroxyd und HCl zurück. Bei 1%iger Lsg. findet eine solche Rückbildung aus den Dissociationsprodukten nicht mehr in nennenswerther Menge statt. In solchen Lsgn. bildet sich bei fortgesetztem Kochen nach dem kolloidalen Eisenhydroxyd von Graham das von Péan de St. Gilles, welches anfangs in Lsg. bleibt, wenn aber seine Menge so weit zugenommen hat, dass die gebildete HCl es nicht mehr gelöst zu erhalten vermag, bei fortgesetztem Sieden als orangefarbiges, in reinem  $\text{H}_2\text{O}$  zur opalisirenden Flüss. lösl. Pulver herausfällt. Nach Pesci (G. 1888. 183) ist der rothbraune Niederschlag, der durch Einwirkung von  $\text{KNO}_2$  auf  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  entsteht, mit dem Eisenhydroxyd von Péan de St. Gilles identisch:  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 6\text{KNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{OH})_2 + 6\text{KCl} + 2\text{HNO}_3 + 4\text{NO}$ . Ueberschüssiges Eisenhydroxyd löst sich in Aluminiumchloridlsg. theilweise auf, theilweise geht es erst nach Filtration und Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  in Lsg. Diese Lsg. zeigt die Eigenschaften des lösl. Eisenhydroxyds von Péan de St. Gilles. In konz. Lsg. von  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  löst sich frisch gefälltes  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$  zu einer dunkelrothbraunen Flüss., die nach dem Abdampfen einen in  $\text{H}_2\text{O}$  vollkommen lösl. braunen Rückstand hinterlässt (Schneider, B. 1890. 1352).

Bildungswärme von  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$  aus  $(\text{Fe}_2, \text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O})$  ist 191150 cal., aus  $(2\text{Fe}(\text{OH})_2, \text{O}, \text{H}_2\text{O})$  54590 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 293).

Eisenhydroxyd ist eine schwächere Base als Eisenhydroxydul. Es bildet mit Säuren Ferri- oder Eisenoxydsalze vom Typus  $\text{Fe}_2\overset{\text{I}}{\text{X}}_6$  oder  $\text{Fe}\overset{\text{I}}{\text{X}}_3$ , welche eine ausgesprochene Neigung zeigen, durch  $\text{H}_2\text{O}$  in der Hitze, oft auch schon bei gewöhnlicher T., basisch zu werden. Bezüglich der Löslichkeit des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und seiner Hydrate in Säuren siehe oben (S. 301 ff.). Ferrisalze entstehen auch durch Oxydation von Ferrosalzen. Sie sind theils  $\text{H}_2\text{O}$ -frei, dann meist farblos, theils  $\text{H}_2\text{O}$ -haltig, dann meist gelb bis braun gefärbt. Ebenso gefärbt sind die tintigschrumpfend schmeckenden Lsgn. neutraler Ferrisalze und die basischen Ferrisalze in gelöster und fester

Form. Ferrisalzlsogn. färben sich in der Kälte auf Zusatz einer gewissen Menge von freiem oder kohlen saurem Alkali dunkler, bleiben jedoch klar. Erst beim Kochen scheiden sie dann basisches Salz oder Eisenhydroxyd aus (Herschel, P. A. 25. 624), und zwar um so mehr, je verd. die Lsg. Beim Kochen mit essigsaurem oder ameisen saurem Alkali fällt braunes basisches Ferriacetat oder Ferriformiat, unter Umständen Eisenhydroxyd (in der Modifikation von Péan de St. Gilles?) aus (Liebig, A. 14. 51; Schönbein, A. W. 11. 464; J. 1853. 312; Gladstone, Phil. Mag. [4] 14. 423; J. 1857. 71; Schiff, A. 110. 203). Alkali hydroxyde fallen aus Ferrisalzlsogn. braunes flockiges Eisenhydroxyd, das hartnäckig Alkali zurückhält, Alkalikarbonate  $\text{CO}_2$  haltendes helleres Hydroxyd, bei Anwendung konzentrierter und namentlich saurer Lsgn. im Ueberschusse des Fällungsmittels (wohl im gebildeten Alkalibikarbonat) mit rothbrauner Farbe lösl. Die Karbonate der alkalischen Erden fallen schon in der Kälte Eisenhydroxyd (Fuchs, Schw. 62. 184; v. Kobell, J. pr. 1. 81; Demarçay, A. 11. 240). Schwefelalkalilsg. in Ferridsalzlsg. gegossen, fällt hydratisches  $\text{FeS}$ , gemengt mit S, während beim Eintröpfeln von Ferrisalzlsogn. in überschüssige Lsg. von Alkalisulfiden hydratisches  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  entsteht (Berzelius, Rose, Wackenroder, siehe auch bei  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ ). Sonstige Fällungen in neutraler Lsg.: mit Ferrocyankalium, Berlinerblau, mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , weisses, amorphes Ferriphosphat, bei Ueberschuss von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  in  $\text{NH}_3$  mit rothbrauner Farbe lösl., mit  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ , Ferriarseniat, dem Phosphate gleichend, mit bernsteinsaurem Alkali, hellröthlichbraunes Ferrisuccinat, mit benzoesaurem Alkali, ähnliches Ferribenzoat, mit Gerbsäure schwarzes Ferritannat. Auffallende Färbungen: Rhodanwasserstoff und lösl. Rhodanide färben blutroth, nur bei Gegenwart freier Mineralsäuren, sehr empfindlich und charakteristisch (Barfoed, Delffs, N. Jahrb. Pharm. 12. 233; Schiff, A. 110. 203; Erlenmeyer, Z. 1864. 637; Natanson, A. 130. 246; Z. 1865. 444), Ferridcyankalium färbt braun,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  rasch vorübergehend schwarzroth oder violett (Lenz, A. 40. 101; Schiff, A. 111. 366). Ferrisalze werden zu Ferrosalzen reduziert durch: H in statu nascendi, As, Sb, Bi, Sn, Zn, Cd, Pb, Cu, Ag, Hg, Fe,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$ ,  $\text{H}_3\text{P}$ ,  $\text{H}_3\text{As}$ ,  $\text{H}_3\text{Sb}$ , NO,  $\text{N}_2\text{O}_3$  und durch viele organische Substanzen (Schönbein, J. pr. 30. 129).  $\text{H}_2\text{S}$  reduziert unter Abscheidung von S nach:  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{FeCl}_2 + \text{S} + 2\text{HCl}$  (Rose, P. A. 47. 161), nur bei Ferrisalzen schwacher Säuren wird  $\text{FeS}$  und zwar unvollständig niedergeschlagen (Wackenroder, N. Br. Arch. 16. 118).  $\text{SO}_2$  wirkt schon in der Kälte, besonders leicht aber in der Wärme reduzierend (Vogel, J. pr. 29. 281);  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (Phillip's Phil. Mag. J. 2. 75)  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{Fe}_2(\text{NO}_2)_6$  (Schönbein, J. pr. 56. 357), werden vorher für einige Stunden dunkelroth gefärbt. Die Färbung verschwindet durch freie Mineralsäuren und durch feinvertheilte Metalle sofort, in der Wärme rascher als in der Kälte und beruht nach Buisine (J. Pharm. [3] 36. 321) auf der Bildung von Ferrisulfat (vergl. Schönbein, l. c.).

Die Eisenhydroxyde, namentlich  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$ , verhalten sich den Basen gegenüber wie schwache zweibasische Säuren. Die hierher gehörigen Salze pflegt man als Ferrite zu bezeichnen. Sie sind im Allgemeinen leicht, in einzelnen Fällen schon durch  $\text{H}_2\text{O}$ , zersetzliche Verbindungen. Einige von ihnen werden im Mineralreiche vorgefunden.

**Eisensäureanhydrid**  $\text{FeO}_3$  wurde bisher noch nicht dargestellt. Die dem Oxyde entsprechende

**Eisensäure**  $\text{H}_2\text{FeO}_4$  ist nur in Form ihres Kalium und Baryumsalzes genauer bekannt. Nach der Zusammensetzung dieser Salze ist die zu Grunde liegende hypothetische Säure zweibasisch.

## Eisen und Chlor.

Den Oxyden  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  entsprechend existiren drei Chloride  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{Cl}_8$  und  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ . Eisenchlorürchlorid  $\text{Fe}_3\text{Cl}_8$  ist vielleicht als  $\text{FeCl}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{Cl}_6$  d. h. als Doppelsalz von Eisenchlorür und Eisenchlorid anzusehen.

### Eisenchlorür.

#### Ferrochlorid.

$\text{FeCl}_2$  oder  $\text{Fe}_2\text{Cl}_4$ ; MG. 126,62 oder (bei niedriger T.) 253,24;  
enthält in 100 Thln. 44,13 Fe, 55,87 Cl.

**Vorkommen.** Wurde im Innern eines Meteoreisens von Tazewell-City, Tennessee, gefunden (Smith, J. 1885. 1025) und als grüne Masse in Rockingham County, N.-Amerika (Smith. J. 1874. 2341).

**Darstellung.** Man glüht überschüssiges Fe im Cl-Strome, wobei  $\text{FeCl}_2$  sublimirt, auch in einem Strome von trockenem HCl. —  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  wird im H-Strome erh. (Wöhler, A. Suppl. 4. 255). — Man erh. Eisenfeile mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und behält  $\text{Fe}_2\text{Cl}_4$  im Rückstande:  $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Fe} = \text{NH}_3 + \text{H}_2 + \text{FeCl}_2$ . — Fe wird in HCl gelöst, die Lsg. bis zur Trockene bei Ausschluss der Luft eingekocht und der Rückstand entwässert. Nach Geuther und Forsberg setzt man vor der Entwässerung  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zu und entwässert, bis das  $\text{NH}_4\text{Cl}$  verjagt ist (A. 120. 273).

**Eigenschaften.** Weisse, talkartige Krystallschuppen (Wöhler und Liebig, P. A. 21. 582), wenn mittelst  $\text{NH}_4\text{Cl}$  entwässert grossblättrig, mitunter gelblich von einer Spur  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  (Rogstadius, J. pr. 86. 309) oder auch (Pagenstecher, N. Trommsd. 3. 1. 399) eine aus zarten, weissen, seideglänzenden Blättchen bestehende Masse; nach Sénarmont und nach Rammelsberg (J. 1857. 224) bildet es sechsseitige, optisch einachsige Tafeln. Llösl. in Alk. und in  $\text{H}_2\text{O}$ , in letzterem zu einer farblosen Flüss., die an der Luft grün wird, an der Luft zerfliesslich. SG. 2,528 (Filhol). Schmilzt bei Rothglut, sublimirt bei stärkerem Erhitzen. D. bei Gelbglut in HCl-Atmosphäre 6,38 bis 6,67, ber. für  $\text{FeCl}_2$  4,37 (V. Meyer, B. 1884. 1335), bei niedrigerer T. entsprechend der Formel  $\text{Fe}_2\text{Cl}_4$  (Ladenburg, A. Suppl. 8. 55), bei  $1300^\circ$  und  $1400^\circ$  4,34, bei  $1400^\circ$  und  $1500^\circ$  4,29 (Nilson und Pettersson, C. r. 107. 529). Auch nach Scott (P. A. [2] B. 7. 149) spricht die D. der Verbindung bei hoher T. für die Formel  $\text{FeCl}_2$ , er fand MG. 116.  $\text{FeCl}_2$  gibt, in Luft geglüht,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ :  $6\text{FeCl}_2 + 3\text{O} = 2\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ , in O oder mit  $\text{KClO}_3$  geglüht, Cl und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , mit  $\text{H}_2\text{O}$  in der

Rothglut:  $3\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{HCl} + \text{H}_2$  (Gay-Lussac, A. ch. 22. 224). Verhalten gegen  $\text{NH}_3$  siehe bei Fe und N. Bildungswärme:  $(\text{Fe}, \text{Cl}_2) = 82050 \text{ cal.}$  Lösungswärme von  $\text{FeCl}_2 = 17900 \text{ cal.}$  (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 293).

**Wasserhaltiges Eisenchlorür**  $\text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$  wird in ätherischer Lsg. dem Lichte ausgesetzt, wobei es sich grün färbt und feine, grüne Kryst. der Verbindung ausscheidet (Jonas, P. A. 37. 36). —  $\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich aus der genügend bei Luftabschluss eingekochten Lsg. des Fe in HCl in durchsichtig hellblauen, an der Luft grasgrün werdenden, monoklinen Kryst. aus. Krystallographische Daten bei v. Bonsdorff (P. A. 31. 89), Reimann (Mag. Pharm. 17. 215), Schabus (A. W. 1850. 467), Scacchi (P. A. 109. 365). Schmilzt erh., im Krystallwasser, zerfließt an der Luft, löst sich leicht in Alk. und in 0,68 seines Gewichtes  $\text{H}_2\text{O}$  (Reimann); verwittert über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu einem weissen Pulver; SG. 1,937. 100 Thle. des trockenen Salzes nehmen 2 bis 3,66 Thle. von trockenem NO auf, wobei die Farbe dunkler wird (Graham, Phil. Mag. A. 4. 265, 331; Schw. 55. 200). Die alkoholische Lsg. mit ca. 17% Eisenchlorür färbt sich beim Einleiten von NO fast schwarz, nimmt ihr 25faches Vol. davon auf und entlässt das ganze NO bei mehrstündigem Kochen (Graham). In wässriger Lsg. wird auf je 1 Mol.  $\text{FeCl}_2$  fast 1 Mol. NO unter Braunfärbung (vergl.  $\text{FeSO}_4$  III. S. 328) absorbiert (Peligot). Durch Lösen von 110 g Eisendraht in 520 g HCl vom SG. 1,124, Filtr., Versetzen mit 1 g HCl erhält man eine Lsg. vom SG. 1,226 bis 1,230, den Liquor ferri muriatici oxydulati oder Liquor ferri chlorati durch Eindampfen auf dem Wasserbade bis zur Trockene das Ferrum chloratum oder Ferrum muriaticum oxydulatum.

Nach Thomsen beträgt (Thermochem. Unters. III. 293) die Bildungswärme von  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  aus  $(\text{Fe}, \text{Cl}_2, 4\text{H}_2\text{O})$  97200 cal., aus  $(\text{FeCl}_2, 4\text{H}_2\text{O})$  15150 cal. und die Lösungswärme von  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  2750 cal. Die Wärmetönung der Reaktion  $(\text{Fe}, \text{Cl}_2 \cdot \text{aq})$  ist nach demselben 99950 cal., der Reaktion  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{aq}$  21390 cal. Vergl. Sabatier (C. r. 93. 50).

**Kaliumferrochlorid**  $2\text{KCl} \cdot \text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich aus einer kochend gesättigten Lsg. von 3 Thln. KCl und 4 Thln.  $\text{FeCl}_2$  in monoklinen, blaugrünen Kryst. aus (Schabus, A. W. 1850. 450).

**Ammoniumferrochlorid**  $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{FeCl}_2$ , wasserhelle, blaugrüne Rhomboëder, beim Erkalten einer Lsg. von 1 Thl.  $\text{FeCl}_2$  und 4 Thln.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in der zureichenden Menge  $\text{H}_2\text{O}$  bei Luftabschluss (Winkler, Repert. Pharm. 59. 171) oder aus der beim Kochen von Salmiaklsg. mit Eisenfeile (Hisinger und Berzelius, Gilb. 27. 273) erhaltenen Flüss. krystallisierend. Kryst. nach Ammoniumferrosulfat aus den gemischten Lsgn. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{FeSO}_4$  aus (Vogel, J. pr. 2. 192). Sehr löslich in  $\text{H}_2\text{O}$ , wird an der Luft infolge von Oxydation gelb.

**Cadmiumferrochlorid**  $2\text{CdCl}_2 \cdot \text{FeCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ , isomorph mit dem analogen Cd-Mn-Salze, fast farblos, nicht verwitterbar bei gewöhnlicher T.; entsteht aus den gemischten Lsgn. äquimolekularer Mengen der Komponenten (v. Hauer, A. W. 17. 331).

**Mercuriferrochlorid**  $\text{HgCl}_2 \cdot \text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , honiggelbe, rhombische Säulen, zerfliesslich, isomorph mit dem analogen Manganosalze (v. Bonsdorff).

**Eisenchlortürchlorid**, Ferroferrichlorid  $\text{FeCl}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 18\text{H}_2\text{O}$  (zwischen Papier gepresst). Leforts hydratisches  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  wird in mit einer Kältemischung gekühlter konz.  $\text{HCl}$  gelöst und die gelbe, an der Luft sich nicht oxydierende Lsg. neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{CaO}$  bei gewöhnlicher T. verdunstet. Gelbe, undurchsichtige, zerfliessliche Krystallwarzen, bei ca.  $45^\circ$  schmelzbar, verliert bei  $50^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$ , bei  $90^\circ$  auch  $\text{HCl}$  unter Aufnahme von O. Nach dem Erwärmen lässt die Lsg. neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{CaO}$  nicht mehr das ursprüngliche Salz, sondern  $\text{FeCl}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  gesondert auskryst. (Lefort, J. Pharm. [4] 10. 85; J. 1869. 267).

### Eisenchlorid.

#### Ferrichlorid.

$\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ ; MG. bei der Verdampfungs-T.  $323,98$  (von  $750^\circ$  ab  $161,99$  ?); enthält in 100 Thln. 31,41 Fe, 68,59 Cl.

Vorkommen. Findet sich mitunter an den Kratern von Vulkanen.

**Bildung und Darstellung.** Entsteht aus Fe oder  $\text{FeCl}_2$  und überschüssigem Cl in der Glühhitze als Sublimat, beim Glühen von  $\text{FeCl}_2$  an Luft (siehe bei  $\text{FeCl}_2$ ), beim Glühen des Abdampfückstandes von wässrigem  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  im verschlossenen Kolben. In den beiden letzten Fällen entsteht nebenher  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Baur (Repert. 25. 423) glüht eine Mischung von 1 Thl.  $\text{CaCl}_2$  mit 2 Thln. calcinirtem  $\text{FeSO}_4$  und Deville und Troost (C. r. 52. 920)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  im raschen Strome von  $\text{HCl}$ .

**Eigenschaften.** Metallglänzende, irisirende, eisenfarbige, dunkle Tafeln, hexagonal, bei langsamer Kondensation des Dampfes grosse, im durchfallenden Lichte granatrothe, im auffallenden metallisch grüne Krystallblätter (Deville und Troost, C. r. 45. 821); meist erhält man es in schwarzbraunen Krystallkrusten. Es fängt schon bei ca.  $100^\circ$  an zu sublimiren. Zerfliesst an der Luft zu einer dunkelbraunen Flüss., dem früher offizinellen Oleum Martis. Sehr leicht unter merklicher Erwärmung lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und in Alk., mit welchem es eine kryst. Verbindung liefert (Winckler). In ätherischer Lsg. wird es durch das Licht zu  $\text{FeCl}_2$  (siehe dieses) reduziert; sie dunstet schon bei  $30^\circ$  Spuren von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  ab (Vogel, J. 1869. 268).

D. 11,39 bei  $440^\circ$  (Deville und Troost, A. 105. 213), 11,14 bei derselben T. (V. und C. Meyer, B. 1878. 477), 11,01 bei  $619^\circ$  (V. und C. Meyer); ber. für  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  11,23 (bez. auf Luft). Spätere Versuche von Grünwald und V. Meyer (B. 1888. 687) ergaben, dass dem Chlorid zwar bei der Verdampfungs-T. die M.-Formel  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  zukomme, dass aber bei höherer T. Dissociation zu  $\text{FeCl}_3$  eintritt. Sie fanden

bei T.	448°	518°	606°	750°	1050°	1300°
D.	10,487	9,569	8,383	5,389	5,307	5,135

Bei den sehr hohen T. war jedoch immer etwas  $\text{FeCl}_2$  entstanden. Friedel und Crafts (C. r. 107. 301) fanden die D. des Eisenchlorids in einer Chloratmosphäre zwischen  $321$  und  $442^\circ$  der



Formel  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  entsprechend und führen die von Meyer und Grünewald gefundenen Werthe auf Zerfall in  $\text{Fe}_2\text{Cl}_4$  und  $\text{Cl}_2$  zurück. Biltz (B. 1888. 2771) fand in Chloratmosphäre als Mittel bei  $518^\circ$  D. 9,388. Sied.  $280$  bis  $285^\circ$  (Friedel und Crafts).

$\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  tauscht in trockenem O erh. das ganze Cl gegen O um:  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 3\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Cl}_2$  (Gay-Lussac); in H geglüht, entsteht vorerst besonders schön kryst.  $\text{FeCl}_2$ , weiterhin Fe (Wöhler). Es verbindet sich direkt mit  $\text{NH}_3$ , mit  $\text{PCl}_4$ ,  $\text{CNCl}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{NOCl}$ ,  $\text{NO}_2$ . Nach Paye (A. 225. 199), L. Meyer (B. 19 c. 97) und Scheufele (A. 231. 152) ist es ein vorzüglicher Brom- und Jodüberträger. Schild (Berg- u. Hüttenm. Ztg. 47. 251) schliesst aus dem Verh. des  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  zu den Schwermetallen, dass es eine Molekularverbindung von  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{Cl}_2$  ist. Die Bildungswärme aus  $(\text{Fe}_2, \text{Cl}_6)$  beträgt  $192080$  cal., aus  $(2\text{FeCl}_2, \text{Cl}_2)$   $27980$  cal., die Lösungswärme  $63360$  cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 293).

*Wasserhaltiges Eisenchlorid.* Leitet man über käufliches, krystallwasserhaltiges Eisenchlorid  $\text{HCl}$ , so entsteht neben einem anscheinend aus Eisenoxychlorid bestehenden Bodensatz eine Lsg., die bei mehrstündigem Erhitzen auf  $100^\circ$  und nachheriges Abkühlen das Hydrat  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 5\text{H}_2\text{O}$  in granatrothen Krystallen, ohne vorheriges Erhitzen neben  $\text{KOH}$  verdunstend, das gewöhnliche Hydrat mit  $12\text{H}_2\text{O}$  abscheidet (Engel, C. r. 104. 1849). —  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus dem nachfolgenden  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$  nach vorausgegangenem Zerfliessen desselben beim Stehen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Form grosser Kryst. (Fritsche, J. pr. 18. 471) oder beim Abdampfen von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$ , bis die Flüss. in der Kälte ganz erstarrt und Ersatz des weggegangenen  $\text{HCl}$  (Fritsche, Stein, Repert. 13. 264). Die Analysen von Ordway (Sill. [2] 40. 329) und Wittstein stimmen zu  $6\text{H}_2\text{O}$ , eine von Gobley ausgeführte Analyse zu  $5\text{H}_2\text{O}$  und die Analyse von Fritsche zu einem dazwischenliegenden  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalte. Dunkelrothgelbe, rhombische Tafeln (Wittstein, Stein), S.  $31^\circ$ , erstarrt bei  $42^\circ$ , zerfliesslich. —  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$  kryst. aus der Flüss., zu welcher  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  an der Luft zerfliesst (Kinast, Kästn. Arch. 20. 281) oder aus entsprechend konz. wässriger Lsg. von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  bei längerem Stehen in Form blass orangefarber, halbkugeliger Warzen (vergl. Mohr, A. 29. 173 und Winckler, Repert. 67. 150; Sabatier, C. r. 93. 56) oder beim Auflösen von 100 Thln.  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  in 63,25 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ , wobei die klare, dicke Flüss. vom SG. 1,670 (bei  $25^\circ$ ) innerhalb 10 Minuten vollständig kryst. erstarrt (Schult. S. 35,5°).

Sabatier (l. c.) ermittelte für die Hydrate des  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  die nachstehenden Lösungswärmen, aus welchen sich die beigefügten Bildungswärmen ableiten:

	Lösungswärmen
$\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ gelöst in 2400 $\text{H}_2\text{O}$ bei $28^\circ$ . . .	+42000 cal.
$\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2$ . . . . . $20,8^\circ$ . . .	+11280 „
	Bildungswärmen
$\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 5\text{H}_2\text{O}$ fest = $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	+14200 cal.
$\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 7\text{H}_2\text{O}$ fest = $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2$ . . . . .	+20720 „

Der allgemeinen Regel entgegen ist die Hydratationswärme des  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  für die nachfolgenden Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  konstant, scheint sogar für das erste Hydrat etwas grösser zu sein als für das  $\text{H}_2\text{O}$ -freie Chlorid.

Der Reaktion ( $2\text{FeCl}_2$ , aq,  $\text{Cl}_2$ ) entspricht nach Thomsen die Wärmetönung 55540 cal., der Neutralisation von Eisenhydroxyd durch  $\text{HCl}$ , [ $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ ,  $6\text{HCl}$ , aq] 33840 cal. (Thermochem. Unters. 3. 293).

$\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  in wässriger Lsg. kann man, abgesehen von der Auflsg. des  $\text{H}_2\text{O}$ -freien in  $\text{H}_2\text{O}$  noch erhalten: durch Versetzen einer Lsg. von  $\text{FeCl}_2$  mit genügend viel  $\text{HCl}$ , darauffolgende Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  in der Hitze und Kochen, bis alles entstandene  $\text{NO}$  ausgetrieben ist; durch direkte Auflsg. von  $\text{Fe}$  in Königswasser; durch Behandlung von unter  $\text{H}_2\text{O}$  befindlichem  $\text{Fe}$  mit  $\text{Cl}$  oder durch Einleiten von  $\text{Cl}$  in eine Lsg. von  $\text{FeCl}_2$ , so lange noch davon aufgenommen wird; endlich durch Lösen von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oder einem der hydratischen Eisenoxyde in  $\text{HCl}$  (Gobley, J. Pharm. [3] 5. 301; 25. 259; Wittstein, Repert. [2] 36. 30; Burin de Buisson, C. r. 38. 89; Sandrock, A. P. [2] 74. 158; Geissler ibid. [2] 88. 159; Erlennmeyer, N. Jahrb. d. Pharm. 5. 3; Attfield, Pharm. J. Trans. [2] 6. 396). Eine eigenthümliche Lsg. erhält man beim blossen Zusammenschütteln der festen Hydrate  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ , indem sich die Mischung zu einem dicklichen, braunen Liquidum vom Aussehen und den Eigenschaften des oben erwähnten Oleum Martis und vom SG. 1,545 (Kinast) verflüss.

Spezifisches Gewicht der Eisenchloridlsg. nach Schult  
(Forh. Skandinav. Naturf. 10. Möde 1868. 452, aus Gmelin-Kraut,  
Heidelberg 1875. III. 358).

% $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$	SG. bei 4,8°	SG. bei 9,7°	SG. bei 14,6°	SG. bei 19,7°
49,61	1,5609	1,5575	1,5540	1,5497
41,00	1,4413	1,4387	1,4361	1,4335
36,95	—	1,3847	1,3824	1,3800
33,25	1,3381	1,3359	1,3339	1,3317
24,60	1,2351	1,2334	1,2318	1,2298
22,54	1,2140	1,2129	1,2107	1,2090
16,79	1,1534	1,1521	1,1507	1,1491
10,45	1,0939	1,0930	1,0918	1,0901
4,65	—	—	1,0382	—
2,70	—	—	1,0221	—

Nach Gobley entsprechen den nachfolgenden SG. die untergeschriebenen Gehalte:

SG. . . . .	1,45	1,26	1,16	1,11
Grad B. . . . .	45	30	20	15
Proz. $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ . . .	53,8	34,6	21,3	16,3

Spezifisches Gewicht und Gehalt bei 17,5° nach Franz.

SG.	$\text{Fe}_2\text{Cl}_6$	SG.	$\text{Fe}_2\text{Cl}_6$	SG.	$\text{Fe}_2\text{Cl}_6$	SG.	$\text{Fe}_2\text{Cl}_6$	SG.	$\text{Fe}_2\text{Cl}_6$
	%		%		%		%		%
1,0146	2	1,1054	14	1,2155	26	1,3411	38	1,4867	50
1,0292	4	1,1215	16	1,2365	28	1,3622	40	1,5153	52
0,0439	6	1,1378	18	1,2568	30	1,3870	42	1,5439	54
1,0587	8	1,1542	20	1,2778	32	1,4118	44	1,5729	56
1,0734	10	1,1746	22	1,2988	34	1,4367	46	1,6023	58
1,0894	12	1,1950	24	1,3199	36	1,4617	48	1,6317	60

Die wässrige Eisenchloridlsg. ist braun, färbt die Haut gelb und besitzt einen herben, adstringirenden Geschmack. Beim Eindampfen zersetzt sie sich unter Bildung von Eisenoxychlorid und HCl; wenig, wenn nicht zur Trockene gedampft wird, zu einem grossen Betrage, wenn alles  $H_2O$  ausgetrieben wird. Nach Vogel (J. 1869. 268) entweichen dabei schon unter  $100^\circ$  Spuren von  $Fe_2Cl_6$ . Nach Fresenius (Fr. 6. 92) geschieht dies nicht, wenn genügend HCl vorhanden; bei Gegenwart von HCl und Chloralkali tritt auch beim Eintrocknen und weiteren Erhitzen auf dem Wasserbade kein Verlust an Fe ein. Eine Lsg. von  $30^\circ$  B. verliert in dem Masse als die Konz. vorschreitet, immer mehr Cl als HCl (Personne, Bl. 1862. 65). Ueber die Dissociation von Eisenchloridlsg. bei höherer T. siehe bei lösl. Eisenhydroxyd. III. S. 305, vergl. auch Debray (C. r. 68. 913), Sénarmont (C. r. 32. 762), Wiedemann (P. A. [2] 5. 45).

Dissociationstabelle für Eisenchlorid in wässriger Lsg.  
nach Krecke (J. pr. [2] 3. 286).

$Fe_2Cl_6$	Bildung von Grahams lösl. Eisenhydroxyd	Bildung von Péan de St. Gilles' lösl. Eisenhydroxyd	Bildung von Oxychlorid	Bildung von $Fe_2O_3$
%	bei:	bei:	bei:	bei:
32	100—130°	—	über 100°	140°
16	100—120°	—	" 100°	120°
8	100—110°	—	" 100°	110°
4	90—100°	—	90°	—
2	87°	—	87°	—
1	83°	100—130°	—	—
0,5	75°	100—130°	—	—
0,25	64°	100—130°	—	—
0,125	54°	100—130°	—	—
	Bleibt auch in der Kälte dissociert			
	Bleibt auch bei längerem Stehen bei 20° dissociert			
0,0625	36° gemischt mit unlösl. Eisenhydroxyd	100—130°	—	—

Die Dissociation durchläuft demnach vier Stadien, die in den Abteilungsüberschriften obiger Tabelle näher bezeichnet sind. Die Dissociations-T. steigt mit zunehmender Konzentration; bei konzentrierteren Lsgn. ist die Dissociation nur in der Hitze vorhanden, bei verdünnteren geht sie in der Kälte zurück und zwar nach um so längerer Zeit, je grösser die Verdünnung. Bei einem Gehalte an  $Fe_2Cl_6$  von weniger als 1% vereinigen sich die Dissociationsprodukte überhaupt nicht mehr. Lsgn. mit mehr als 1%  $Fe_2Cl_6$  geben bei längerem Erhitzen über  $100^\circ$  gelbes, in  $H_2O$  unlösl. Eisenoxychlorid, welches bei noch stärkerem Erhitzen in schwarzbraunes, wasserfreies  $Fe_2O_3$  übergeht. Lsgn. mit weniger wie 1%  $Fe_2Cl_6$  geben bei längerem und stärkerem Erhitzen das lösl. Eisenhydroxyd von Péan de St. Gilles. Pous-sereau hat die Zersetzung des  $Fe_2Cl_6$  durch  $H_2O$  durch Untersuchung des elektrischen Leitungsvermögens verfolgt (C. r. 103. 42).

Die Eisenchloridlsg. wird reduziert: durch freien H bei Ausschluss

des Lichtes nur in geringem Betrage (Brunner, P. A. 122. 153), durch Zn, pulveriges Ag, Fe (Berzelius, Berz. J. 12. 164), Cu, Sn, Sb, As, Bi, Cd, Pb, Co, Ni, Au, nicht durch Pt (Napier, Phil. Mag. 1844. 365, Fuchs), auch durch Pt (Béchamp und Saint-Pierre, C. r. 52. 757), durch Pd (Saint-Pierre, C. r. 54. 1077); Pt wird zu  $\text{PtCl}_2$ . Reduktion findet auch durch alle Substanzen statt, welche an entsprechender Stelle bei der allgemeinen Besprechung der Ferrisalze genannt wurden. Bei Gegenwart organischer Substanzen wie Oxalsäure, Citronensäure, Weinsäure wird Eisenchlorid in wässriger Lsg. durch die Wirkung des Lichtes reduziert. Oxalsäure ist weitaus am wirksamsten (Eder, M. 1. 755). Eine Lsg. von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  löst frisch gefällte Thonerde rasch und vollkommen schon in der Kälte zu einer braunrothen, klaren Flüss., welche durch minimale Mengen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  augenblicklich coagulirt wird. Der Niederschlag enthält wechselnde Mengen von Al und Fe (Schneider, B. 1890. 1349).

$\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{HCl} + 4\text{H}_2\text{O}$ , bernsteingelbe Krystallblätter, entstehen bei  $0^\circ$  aus der beim Ueberleiten von HCl-Gas über festes  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 5\text{H}_2\text{O}$  sich bildenden Flüss. (Engel, C. r. 104. 1708; vergl. Sabatier, C. r. 104. 1849).

**Doppelchloride vom Typus**  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{MCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{K}_2, \text{Rb}_2, (\text{NH}_4)_2, \text{Mg}, \text{Be}$ ) entstehen nach Neumann (B. 1885. 2890; A. 244. 329) in regulären Octaëdern oder Rhombendodekaëdern auf Zusatz des entsprechenden Metallchlorids zu einer Auflsg. von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  in starker HCl, das K- und  $\text{NH}_4$ -Salz auch durch Einleiten von HCl in konz. Lsgn. von K- oder  $\text{NH}_4$ -Eisenalaun (Hensgen, B. 1878. 1778). Diese Verbindungen, besonders das Mg-Salz sind sehr zerfliesslich. Analoge Salze des Na, Li, Br, Sr, Zn, Cd, Pb, Ag, Mn sind nach Neumann nicht zu erhalten.

**Kaliumferrichlorid**  $4\text{KCl} \cdot \text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ , gelbroth, monoklin durch wenig  $\text{H}_2\text{O}$  in die Komponenten zerlegbar, entsteht durch Verdunsten einer sehr konz. gemischten Lsg. von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  und KCl neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Fritsche, J. pr. 18. 483).

**Ammoniumferrichlorid**  $4\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht wie das Vorige (Fritsche) in hemiprismatischen Kryst. Genth (J. pr. 71) erhielt bei Eindampfen der gemischten Lsgn. bei 15 bis  $20^\circ$  Rectangulär-octaëder, die sich bei Erwärmen auf  $40^\circ$  in die hemiprismatische Modifikation umwandeln; diese geht nach kurzer Zeit an der Luft in die ursprüngliche zurück.

**Natriumferrichlorid.**  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  gibt mit NaCl eine bei  $200^\circ$  schmelzende und bei dieser T. sehr dünnflüss. Verbindung (Deville, C. r. 43. 970).

### Eisenoxychloride.

#### Basische Eisenchloride.

**A. Lösliche.** Eine Lsg. von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  löst, ohne ihre saure Reaktion ganz zu verlieren, grosse Mengen von Eisenhydroxyd zu einer dunkelrothen, adstringirend, nicht tintig schmeckenden Flüss. um so leichter, je frischer das Hydroxyd, um so langsamer, je mehr davon schon gelöst ist (Phillips, Phil. Mag. A. 8. 406; Br. Arch. 39. 39; Béchamp, A. ch. [3] 57. 296). Die am meisten Base enthaltende Lsg. mit  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1:23$  er-

hielt Béchamp durch mehrwöchentliches Digeriren von Eisenhydroxyd mit  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ -Lsg., als nicht filtrirbare, nur in dünnen Schichten klare Flüss., die Verdünnung und auch Kochen vertrug, aber wie alle ähnlichen Lsgn., die mehr als  $5\text{Fe}_2\text{O}_3$  auf  $1\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  enthielten, auf Zusatz von  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KCNS}$  alles Fe herausfallen liess (Ordway, Sill. [2] 26. 197). — Trägt man nach Pettenkofer (Repert. [2] 41. 289) in  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  so lange Eisenhydroxyd ein bis die saure Reaktion und der Tintengeschmack verschwunden sind, so enthält die Lsg.  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{Cl}_6$ . — Eine  $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{Cl}_6$  enthaltende Lsg. entsteht durch mehrtägiges Digeriren im Winter (Béchamp). — Lsgn. mit weniger als  $10\text{Fe}_2\text{O}_3$  auf  $1\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  lassen sich bei  $40$  bis  $50^\circ$  eintrocknen ohne ihre Löslichkeit zu verlieren (Ordway, Béchamp). So hinterlässt die Lsg. mit  $9\text{Fe}_2\text{O}_3$  auf  $1\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  bei  $50^\circ$  schwarze Schuppen, die erst bei  $170^\circ$  unlösl. werden und bei  $220^\circ$  sich in  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zersetzen.  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fallen aus diesen Lsgn. unlösl. basische Fe-Verbindungen. Nur die durch  $\text{HCl}$  oder  $\text{HNO}_3$  gefällten Niederschläge lösen sich wieder auf Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}$  (Béchamp, Jeannel, C. r. 66. 799). Die Lsg.  $9\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{Cl}_6$  wird auch durch Wein- oder Citronensäure gefällt (Jeannel). Lsgn., welche bis 18 oder 20  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  auf  $1\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  enthalten, werden durch  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , solche mit im Maximum mit 12  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  durch Bleiacetat nicht gefällt. Ein Gemenge beider Salze bewirkt jedoch eine Fällung. Lsgn. mit 12  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  lassen sich noch ohne Trübung mit Alk. und dann mit Ae. mischen, solche mit 20  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  geben auf Zusatz von Alk. zwar keinen Niederschlag, einen reichlichen jedoch auf darauffolgenden Zusatz von Ae. (Béchamp). Sonstiges Verhalten: mit Ferrocyankalium einen dunkelblaugrünen Niederschlag; mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  bisweilen keine Fällung; mit  $\text{AgNO}_3$  in verd. Lsgn. mit 6 bis 12  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  auf  $1\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  kein Niederschlag, in konz. Lsg. rothe, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Fällung (von Eisenoxychlorid), die sich in  $\text{H}_2\text{O}$  klar löst. Ebenso  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  (Béchamp).

Auch beim Versetzen von Eisenchloridlsg. mit  $\text{NH}_3$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ , den gallertigen Hydroxyden des Zn, Mg, Cu entstehen ähnliche rothe Lsgn. von Eisenoxychloriden. Die Grenze wird hier bei  $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{Cl}_6$  erreicht, indem das gleichzeitig gebildete Metallchlorid verhindert, dass eine basischere Verbindung in Lsg. bleiben kann (Béchamp).

B. *Unlösliche*. Basische Eisenchloride von verschiedener, nicht konstanter Zusammensetzung scheiden sich aus: beim allmählichen Zusatz von starken Basen zu  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ -Lsg. über jenen Punkt hinaus, wo sich das anfänglich ausgeschiedene Eisenhydroxyd noch löst, bei Oxydation von  $\text{FeCl}_2$ -Lsg. durch Luft (Wittstein, Repert. [2] 36. 30), oder durch nicht überschüssige  $\text{HNO}_3$  und Zusatz von wenig  $\text{HCl}$  (Bechamp), bei längerem Kochen von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  mit viel  $\text{H}_2\text{O}$  (Béchamp), beim Rosten von Fe in Gegenwart von Chloriden, z. B. in  $\text{HCl}$  enthaltender Luft oder in  $\text{H}_2\text{O}$ , welches  $\text{NaCl}$  enthält.

Das Oxychlorid Wittstein's zeigt, zwischen Papier trocken gepresst, die Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , ist ein gelbbraunes Pulver und gibt in Berührung mit  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{Cl}$  als  $\text{HCl}$  ab.

Béchamp's unlösl., aus  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  dargestelltes Oxychlorid ist ein gelber, in  $\text{H}_2\text{O}$ , nicht in  $\text{HCl}$  schwierig lösl. Niederschlag von je nach der angewandten Menge  $\text{HCl}$  und der Konzentration der Chlorürlsg. wechselnder Zusammensetzung, gibt an  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{HCl}$  ab, doch entzieht ihm selbst

starke  $\text{NH}_3$ -Lsg. auch beim Kochen nicht alles Cl. Béchamp's Oxychlorid aus  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  war bei  $100^\circ$  getrocknet  $2\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 25\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 41\text{H}_2\text{O}$ .

Rousseau (C. r. 110. 1032; 113. 542) erhielt  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in orthorhombischen, rothbraunen Kryst., indem er 12 g  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  mit 2 g  $\text{H}_2\text{O}$  im offenen Rohre erst im Wasserbade, dann bis zur vollständigen Verflüssigung allmählich auf  $150^\circ$  erh., ein Stück Marmor zufügte, das Rohr zuschmolz und 20 Stunden auf  $200^\circ$  erh. Entsteht auch durch blosses Erhitzen einer sehr konz. Lsg. von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  auf 120 bis  $220^\circ$ . Durch siedendes  $\text{H}_2\text{O}$  verliert die Substanz im Verlaufe von 120 Stunden alles Cl und verwandelt sich ohne Aenderung ihrer optischen und krystallographischen Eigenschaften in ein dem Goethit gleich zusammengesetztes, bernsteingelbes Hydrat  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Wird  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  wie oben angegeben mit Marmor, jedoch auf 250 bis  $280^\circ$  erh., so entsteht  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  in rothbraunen Blättchen, welches bei mehrtägigem Erhitzen mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Marmor in schön braunrothes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  übergeht. Beim Erhitzen von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  mit Marmor und wenig  $\text{H}_2\text{O}$  auf 300 bis  $340^\circ$  bilden sich grosse, braunschwarze Blätter von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Sämmtliche kryst. Ferrioxychloride Rousseau's sind in verd. Säuren wösl. und werden durch anhaltendes Erhitzen mit  $\text{H}_2\text{O}$  schliesslich in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  übergeführt.

**Eisenhypochlorit** konnte weder Balard aus  $\text{ClOH}$  und Eisenhydroxyden oder  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  und  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$  noch Grouvelle aus Eisenhydroxyd durch Ueberleiten von Cl darstellen; in letzterem Falle scheint freie  $\text{ClOH}$  neben  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  zu entstehen.

**Ferrochlorat**, nur in Form einer farblosen, sehr veränderlichen Lsg. aus  $\text{Fe}_2\text{SO}_4$  und  $\text{BaClO}_3$  erhalten, wird bald rothgelb und sauer unter Bildung von Ferrichlorat und Abscheidung von zimmtfarbigem basischem Ferrichlorat (Wächter, J. pr. 30. 321). Wärmetönung der Neutralisation  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_6, 6\text{HClO}_3, \text{aq}]$  ist 32330 (Thomsen, Thermoch. Unters. 3. 293).

**Ferriperchlorat** in Lsg. aus  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  und  $\text{FeSO}_4$  (Serullas, A. ch. 46. 305) oder durch Auflösen von Fe in wässriger  $\text{HClO}_4$  erhalten (Roscoe, A. 121. 355). Die Lsg. hinterlässt farblose Kryst., die auf glühender Kohle verpuffen.

**Ferriperchlorat** entsteht in Lsg. durch Einwirkung von Eisenhydroxyd auf wässrige  $\text{HClO}_4$  (Michaelis, Braunschweig 1889, IV, 617).

## Eisen und Brom.

### Eisenbromür.

#### Ferrobromid.

$\text{FeBr}_2$  oder  $\text{Fe}_2\text{Br}_4$ ; MG. 215,40<sup>1)</sup>; 100 Thle. enthalten 25,94 Fe, 74,06 Br.

Entsteht aus Fe und Br, aber nur in mässiger Glühhitze (Liebig, Schw. 48. 107; Berthemot, A. ch. 44. 391; J. Pharm. 16. 657; Scheufelen,

<sup>1)</sup> Minimum.

A. 231. 156), oder beim Erhitzen von Fe mit  $\text{NH}_4\text{Br}$  (Löwig), oder beim Abdampfen seiner blaugrünen, wässerigen Lsg., die man aus Fe, 2Br und  $\text{H}_2\text{O}$  oder Fe und wässriger HBr erhält. Kryst., grünlich gelbe, schwer schmelzbare Masse, die in Luft geglüht  $\text{Fe}_2\text{Br}_6$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  liefert (Löwig).

$\text{FeBr}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , kryst. beim Erkalten der durch Abdampfen konz. wässerigen Lsg. in sechsseitigen, blassgrünen, zerfliesslichen, in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. lösl. Tafeln (Löwig). Für (Fe,  $\text{Br}_2$ , aq) fand Thomsen (Thermoch. Unters. 3. 293) die Wärmetönung 78070 cal.

**Mercuriferrobromid**, trübe, gelbliche Säulen (v. Bonsdorff).

## Eisenbromid.

### Ferribromid.

$\text{Fe}_2\text{Br}_6$ ; MG. 590,32; 100 Thle. enthalten 18,93 Fe, 81,07 Br.

Entsteht aus  $\text{FeBr}_2$  und Br beim Erhitzen, am besten in luftleeren Einschmelzröhren, auf  $170^\circ$  (Löwig. Scheufelen l. c.) oder beim Abdampfen der wässerigen Lsg., die man aus Fe,  $\text{H}_2\text{O}$  und überschüssigem Br erhält (Liebig). Braunrothe, sechsseitige Tafeln, vielleicht rhombisch, von schillerndem Metallglanze, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk., Ae.; sublimirt theils unzersetzt in musivgoldähnlichen Blättchen, theils zerfällt es in  $\text{FeBr}_2$  und Br. Die Lsg. hinterlässt beim Abdampfen keine Kryst., sondern einen  $\text{Fe}_2\text{Br}_6$  neben basischem Eisenbromid enthaltenden Syrup. Sie löst Au (Niklès, A. ch. [4] 10. 318). Beim Kochen zersezt sie sich nach:  $\text{Fe}_2\text{Br}_6 = 2\text{FeBr}_2 + \text{Br}_2$  (de Koninck, Z. ang. Ch. 1889. 149).

**Basische Eisenbromide**, Eisenoxybromide, entstehen beim Abdampfen der wässerigen Lsg. von  $\text{Fe}_2\text{Br}_6$  (Löwig). Versetzen einer Lsg. von  $\text{Fe}_2\text{Br}_6$  mit ungenügender Menge Alkali (Löwig), Oxydation einer Lsg. von  $\text{Fe}_2\text{Br}_4$  an der Luft (Löwig), durch Lösen von Eisenhydroxydgallerte in wässrigem  $\text{Fe}_2\text{Br}_6$  (Béchamp, A. ch. [3] 57. 313) oder in ungenügender wässriger HBr (Ordway, Sill. [2] 26. 197). Béchamp erhielt nach dreimonatlicher Digestion  $\text{Fe}_2\text{Br}_6 \cdot 14\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Nach Ordway nehmen 2HBr mindestens  $5\text{Fe}_2\text{O}_3$  auf.  $\text{AgNO}_3$  erzeugt in den verd. Lsgn. aller basischen Eisenbromide eine Fällung, die weniger als  $10\text{Fe}_2\text{O}_3$  auf  $\text{Fe}_2\text{Br}_6$  enthalten; bei basischeren entsteht eine Fällung nur in konz. Lsg. Letztere scheint nicht AgBr zu sein (vergl. S. 315 und die entsprechenden Cr-Verbindungen).

**Ferrobromat**. Berzelius erhielt beim Verdampfen einer Lsg. von  $\text{FeCO}_3$  in  $\text{HBrO}_3$  im Vakuum ein in Octaëdern kryst. Salz, dessen Lsg. äusserst zersetzlich ist.  $\text{FeSO}_4$  gibt mit  $\text{KBrO}_3$  einen braunen Niederschlag von basischem Ferrisulfat (Löwig, Rammelsberg).

**Ferribromat** in rothgelber, auch im Vakuum abgedampft, nicht kryst. Lsg. entsteht aus  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$  und wässriger  $\text{HBrO}_3$ , hinterlässt beim Abdampfen auf dem Wasserbade einen braunen, in  $\text{H}_2\text{O}$  zum geringsten Theile lösl. Rückstand von  $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Br}_2\text{O}_3 + 30\text{H}_2\text{O}$  (Rammelsberg, P. A. 55. 68).

## Eisen und Jod.

### Eisenjodür.

#### Ferrojodid.

$\text{FeJ}_2$  oder  $\text{Fe}_2\text{J}_4$ ; MG. 308,96; 100 Thle. enthalten 18,09 Fe, 81,91 J.

Eisenfeile wird im bedeckten Porzellantiegel rasch zum Glühen erh., während man mehreremale kleine Mengen J einträgt; nach eingetretener Glut wird das J in grösseren Antheilen eingetragen und weiter erh., bis sich kein J-Dampf mehr zeigt. Dieses Produkt scheint eine in höherer T. beständige, jodreichere Verbindung zu enthalten. Denn sobald beim Erkalten die T. unter die Glühhitze gesunken ist, entwickelt sich plötzlich wieder eine grosse Menge J-Dampf. So dargestellt graue, blättrige Krystallmasse (Carius und Wanklyn, A. 120. 69) vom S. 177° in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. mit grünlicher Farbe.

$\text{FeJ}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  wird aus der durch Einkochen (Kerner, A. 29. 189) oder Abdampfen auf dem Wasserbade (Smith, Phil. Mag. J. 7. 156) genügend konz. wässrigen Lsg. des  $\text{FeJ}_2$  in dunkelbraungrünen Kryst. erhalten. Eine Lsg. von  $\text{FeJ}_2$  gewinnt man durch Digestion von 1 Thl. Eisenfeile mit 3 bis 4 Thln. J und  $\text{H}_2\text{O}$ . Sie ist farblos oder bläulichgrün, oxydirt sich leicht an der Luft unter Abscheidung von basischem Salz und gibt mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  eine aus Eisenhydroxyd und J bestehende Fällung (Weltzien, A. 138. 129). Sie löst J auf. Die Bildungswärme von  $\text{FeJ}_2$  in Lsg. ( $\text{Fe}$ ,  $\text{J}_2$ , aq) ist 47650 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 293). Verhalten von Lsgn. des  $\text{FeJ}_2$  gegen Stärke und Filtrirpapier siehe bei Salzer (Ch. Z. 16. 421). Liquor ferri jodati, eine Lsg. von  $\text{FeJ}_2$ , wird in den Apotheken bei Bedarf frisch bereitet.

Die Existenz einer höheren Jodirungsstufe des Fe ist zweifelhaft (Kerner, A. 30. 117; Oberdörffer, N. Br. Arch. 22. 296; Lassaigue, J. chim. méd. 5. 333; Squire, Phil. Mag. J. 9. 79; Mohr, A. 105. 53; Niklès, A. ch. [4] 5. 161). Ueber basisches Eisenjodid siehe Ordway (Sill. [2] 26. 197).

**Mercuriferrojodid**, gelbbraune Säulen, leicht oxydabel, erhält man beim Verdunsten einer Auflsg. von  $\text{HgJ}_2$  in wässrigem  $\text{FeJ}_2$  (v. Bonsdorff).

**Ferrojodat**, anfangs weisser, sich bald gelb färbender Niederschlag, wösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. in  $\text{FeSO}_4$ , entsteht durch Fällung von nicht überschüssiger Lsg. von  $\text{FeSO}_4$  mit  $\text{KJO}_3$  (Pleischl, Geiger, Mag. Pharm. 9. 252; Rammelsberg, P. A. 44. 559). Verhalten von Fe gegen wässrige  $\text{HJO}_3$  (vergl. Connell, N. Ed. Phil. J. 11. 72). Ferrojodat wird durch O zu braunem basischen Ferrijodat (Rammelsberg).

**Ferrijodate**.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{J}_2\text{O}_5 + 8\text{H}_2\text{O}$ , gelbweisser Niederschlag mit einem Stich ins Röthliche, aus einer Lsg. von Eisenaalaun durch Natriumjodat gefällt, wösl. in  $\text{HNO}_3$ , gibt beim Glühen J, O und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Rammelsberg). Pleischl sowie Geiger erhielten ein ähnliches in 500 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Salz aus  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  mit Kaliumjodat.

$3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{J}_2\text{O}_5 + 15\text{H}_2\text{O}$  (Rammelsberg) aus gemischten Lsgn. von  $\text{FeSO}_4$  und Kaliumjodat bei längerem Stehen.



**Ferroperjodat** (?), gelbweisser, in verd.  $\text{HNO}_3$  lösl. Niederschlag aus Ferrosalzlsgn. mit Kaliumperjodat (Benckiser, A. 17. 270), der jedoch nach Rammelsberg (P. A. 134. 528) Ferrijodat ist.

**Ferriperjodat**  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{J}_2\text{O}_7 + 21\text{H}_2\text{O}$ , fällt aus Ferrisalzen durch  $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_7 + 9\text{H}_2\text{O}$  als braungelber Niederschlag (Rammelsberg; vergl. Benckiser).

## Eisen und Fluor.

**Eisenfluorür**, Ferrofluorid  $\text{FeFe}_2$  oder  $\text{Fe}_2\text{Fl}_4$ . Durch gelindes Erhitzen des  $\text{H}_2\text{O}$ -haltigen Salzes bei Luftabschluss erhalten; weiss, beim Glühen an der Luft unveränderlich (Berzelius, Scheurer-Kestner, A. ch. [3] 68. 472).

$\text{FeFl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich beim Abdampfen der Lsg. von Fe in warmer, wässriger  $\text{HFl}$  in weissen, rechtwinkligen Tafeln, an der Luft blassgelb werdend (Berzelius), in hellgrünen Prismen (Scheurer-Kestner) aus; in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., bei Gegenwart von  $\text{HFl}$  leichter lösl.; entlässt, bei Luftzutritt rasch erh., etwas  $\text{HFl}$  unter Bildung von wenig  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

**Kaliumferrofluorid**  $2\text{KFl} \cdot \text{FeFl}_2$ , körnige Kryst., in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. (Berzelius, Scheurer-Kestner) Wagner (B. 19. 897) beschreibt ein  $\text{H}_2\text{O}$ -haltiges Kaliumferrofluorid sowie ein  $\text{H}_2\text{O}$ -freies und ein  $\text{H}_2\text{O}$ -haltiges Ammoniumferrofluorid.

**Eisenfluorid**, Ferrifluorid  $\text{Fe}_2\text{Fl}_6$  sublimiert bei Weissglut aus dem  $\text{H}_2\text{O}$ -haltigen Salze in farblosen Würfeln oder vielleicht Rhomboëdern, leichter schmelzbar als  $\text{Al}_2\text{Fl}_6$  (Deville, Inst. 1859. 143; A. ch. [3] 49. 85).

$\text{Fe}_2\text{Fl}_6 + 9\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich beim Abdampfen der Lsg. von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in wässriger  $\text{HFl}$  in blassfleischrothen (Berzelius) oder farblosen (Scheurer-Kestner) Krystallen ab, in  $\text{H}_2\text{O}$  vollständig, aber langsam lösl. Scheurer-Kestner erhielt durch Oxydation von  $\text{FeFl}_2$  mit  $\text{HFl}$  und  $\text{HNO}_3$  ein farbloses Salz, welches bei  $100^\circ$  3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  verlor.

**Kaliumferrifluoride**.  $4\text{KFl} \cdot \text{Fe}_2\text{Fl}_6 + \text{H}_2\text{O}$ . Wird durch Eintropfen von  $\text{KFl}$  in überschüssiges  $\text{Fe}_2\text{Fl}_6$  (Berzelius, P. A. 4. 129) oder aus berechneten Mengen von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{KFl}$  bei Gegenwart von bernsteinsaurem Ammonium oder aus  $\text{KCNS}$  und Ammoniumferrifluorid (Nicklès, J. Pharm. [4] 7. 15; Guyot, C. r. 71. 274) dargestellt. Farblose, in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  wenig, in heissem leichter lösl. Kryställchen, gibt mit  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  erst beim Erhitzen eine milchige Fällung, mit Bleiacetat einen weissen Niederschlag, der in der Wärme gelb wird. Christensen (J. pr. [2] 35. 161) erhielt anscheinend dasselbe Salz durch Schmelzen von Eisenhydroxyd mit  $\text{KFl}$ .  $\text{HFl}$  und nachheriges Behandeln mit verd.  $\text{HFl}$  als weisses Krystallpulver.

$6\text{KFl} \cdot \text{Fe}_2\text{Fl}_6$ .  $\text{Fe}_2\text{Fl}_6$  wird in überschüssiges  $\text{KFl}$  getropft (Berzelius). Gleicht in den äusseren Eigenschaften dem vorigen (vergl. Wagner, B. 1886. 897).

**Natriumferrifluoride**.  $4\text{NaFl} \cdot \text{Fe}_2\text{Fl}_6 + \text{H}_2\text{O}$ .  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  wird zu konz. Lsg. von  $\text{NaFl}$  getropft, bis der anfangs entstandene weisse Niederschlag eines Na-reicheren Salzes sich eben wieder gelöst hat, und dann mit lauem Alk. gefällt. Braune Flocken, ziemlich lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ ,

in dieser Lsg. in der Hitze zersetzlich; reagirt mit Ferricyankalium und mit Rhodankalium erst nach Zusatz eines Tropfens  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; gibt mit  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und mit  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  weisse, im Ueberschusse der Fällungsmittel und in  $\text{NaFl}$  lösl. Niederschläge, mit  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  einen weissen, unlösl. Niederschlag (Nicklès, J. Pharm. [4] 10. 14).  $6\text{NaFl} \cdot \text{Fe}_2\text{Fl}_6$  (Wagner, B. 1886. 897).

**Ammoniumferrifluoride.**  $4\text{NH}_4\text{Fl} \cdot \text{Fe}_2\text{Fl}_6$ . Aus  $\text{NH}_4\text{Fl}$  und  $\text{Fe}_2\text{Fl}_6$  oder  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ , verhält sich gegen Blei- und Bi-Salze wie die analoge K-Verbindung, in die es auf Zusatz von  $\text{KCNS}$  übergeht, ist jedoch leichter lösl. (Nicklès, J. Pharm. [4] 7. 15).

$6\text{NH}_4\text{Fl} \cdot \text{Fe}_2\text{Fl}_6$ , glänzende, farblose Reguläroctaëder, in  $\text{H}_2\text{O}$  wlösl. (Marignac, A. ch. [3] 60. 306; Wagner, B. 19, 897).

**Eisenoxylfluorid**, basisches Ferrifluorid  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{Fl}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ , rostgelbes Pulver, durch Füllen von  $\text{Fe}_2\text{Fl}_6$  mit  $\text{NH}_3$  in geringem Ueberschusse (Berzelius, Scheurer-Kestner, vergl. Gmelin-Kraut. Heidelberg 1875. III. 364).

## Eisen und Schwefel.

Wenn man von Arvfedsons (P. A. 1. 72) Achtelschwefeleisen  $\text{Fe}_8\text{S}$  und Halbschwefeleisen absieht, von denen sich das eine in der Glühhitze aus  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$  und  $\text{H}$ , das andere ebenso aus  $\text{FeSO}_4$  oder nach Berthier (A. ch. 22. 241) aus  $\text{Fe}$  und  $\text{FeS}$  beim Zusammenschmelzen bilden soll, welche beide vielleicht Gemenge von  $\text{Fe}$  und  $\text{FeS}$  sind, wie Warren (Ch. N. 58. 177) nachzuweisen versucht hat, so kennt man die dem  $\text{FeO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  entsprechenden S-Verbindungen  $\text{FeS}$  und  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ , während ein  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  wenigstens nicht mit Sicherheit bekannt ist. Ausserdem existiren  $\text{Fe}_3\text{S}_9$  oder vielleicht  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  und  $\text{FeS}_2$ , denen keines der bekannten Eisenoxyde analog ist. Die beiden Elemente vereinigen sich direkt bei mässiger Hitze zur S-reichsten, bei hoher T. zur S-ärmsten Verbindung. Die letztere nimmt, mit S zusammengeschmolzen und nicht zu hoch erh., noch S auf, die erstere, stark erh., verliert davon. So sind die einzelnen Schwefelungsstufen in einander überführbar.  $\text{Fe}$  und  $\text{S}$  vereinigen sich auch bei gewöhnlicher T. unter hohem Drucke (Spring, B. 16. 1001).

### Einfach-Schwefeleisen.

Eisensulfür, Ferrosulfid.

$\text{FeS}$ ; MG. 87,86<sup>1)</sup>; enthält in 100 Thln. 63,60  $\text{Fe}$ , 36,40  $\text{S}$ .

Vorkommen. Als Troilit spärlich in Meteoriten und in Grubenwässern, mit S-reicheren Produkten gemengt, als Reduktionsprodukt von  $\text{FeSO}_4$  (Berzelius, Chevreul, C. r. 43. 218).

Darstellung und Bildungsweisen. 3 Thle. Schmiedeeisen werden mit 2 Thln.  $\text{S}$  geschmolzen und stark geglüht oder man taucht

<sup>1)</sup> Minimum.

weissglühendes Stabeisen in S, der sich in einem gusseisernen Tiegel befindet, und auf starke Glühhitze gebracht wird. Gusseisen wird von S nicht angegriffen. Das käufliche Eisensulfür hat meist die Zusammensetzung  $\text{Fe}_6\text{S}_5$  — es wurde wohl auch als Fünfechstelschwefeleisen bezeichnet — und geht erst durch starkes Glühen mit überschüssigem S in FeS über (Proust, Bredberg, Rammelsberg, A. B. 1862. 681; P. A. 121. 342; Evain, A. ch. 25. 106; Schw. 43. 330). — Die S-reicheren Sulfide liefern durchweg beim Glühen in H oder mit der entsprechenden Menge Fe FeS (Rose, P. A. 5. 533; Plattner, P. A. 47. 369; Schaffgotsch, *ibid.* 50. 533; Rammelsberg). — Die Verbindungen des Fe mit O, mit O und S, mit Cl und die Fe-Salze flüchtiger Säuren liefern mit S im H-Strome FeS (Rose, P. A. 110. 120; Handb. Leipzig 1867, 2. 96) ebenso trockenes  $\text{FeSO}_4$  beim Glühen mit Kohle (Berthier, A. ch. 22. 241) oder S (Stolba). — Fischer (N. J. 6. 1. 298) erhält es durch Glühen von Eisenfeile mit C und  $\text{PbSO}_4$  neben Pb; Cavazzi (Ch. C. 1887. 888) durch heftiges Glühen von Eisenfeile im Dampfe von  $\text{CS}_2$ . — In regelmässigen hexagonalen Prismen, citronengelb bis schwarz, wird es durch anhaltendes, zuletzt heftiges Glühen von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in  $\text{H}_2\text{S}$  gewonnen (Sidot, C. r. 66. 1257; Friedel).

Eigenschaften. Metallglänzende, gelbe Masse, gibt ein gelbes Pulver. Es ändert seine Zusammensetzung nicht, wenn man es bei Luftausschluss für sich oder mit H der Weissglut aussetzt. Gelinde an der Luft geglüht, oxydirt es sich theilweise zu  $\text{FeSO}_4$  und hinterlässt nach stärkerem Erhitzen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Es löst sich, wenn rein, in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder HCl ohne Abscheidung von S unter Entwicklung von reinem  $\text{H}_2\text{S}$  zu den entsprechenden Ferrosalzen. Oxydirende Säuren bilden das entsprechende Ferro- oder Ferrisalz und S oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bezw.  $\text{FeSO}_4$ . Die Reaktion mit  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf in der Glühhitze vollzieht sich in zwei Phasen:  $\text{FeS} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeO} + \text{H}_2\text{S}$  und  $3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2$ . Der Prozess verläuft in Bezug auf die Austreibung des S unvollständig (Regnault, A. ch. 62. 379). Cl gibt mit erwärmtem FeS Chlorschwefel und  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  (Rose, P. A. 42. 540). Beim Schmelzen mit PbO bildet sich FeO, Pb und  $\text{SO}_2$  (Berthier, A. ch. 39. 253). Aequimolekulare Mengen von trockenem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , CaO, BaO u. s. w. mit FeS im Kohletiegel geschmolzen, liefern Gusseisen (Berthier, A. ch. 31. 170).

Hydratisches Eisensulfür kommt im schwarzen, übelriechenden Schlamm der Abtritte, Gruben, Teiche und Moräste und in den schwarzen Fäces nach Genuss von Fe-Präparaten vor (Braconnot, A. ch. 50. 213) und entsteht unter starker Wärmeentwicklung aus einem Brei von gepulvertem Fe, S und  $\text{H}_2\text{O}$  bei Luftabschluss als schwarze Masse. Es wird gewöhnlich nach  $\text{FeX}_2 + \text{M}_2\text{S} = 2\text{MX} + \text{FeS}$  aus Ferrosalzen und Schwefelalkali gewonnen. Es bildet sich nach Vauquelin auch durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffwasser auf Fe, wobei es sich in  $\text{H}_2\text{O}$  mit dunkelgrüner Farbe und Tintengeschmack theilweise löst (Scherer's J. 6. 63; Gilb. 9. 42). Es löst sich in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  zwar wenig, aber doch mehr als in kaltem (Berzelius). Die bei Luftabschluss dargestellte Lsg. von FeS in  $\text{H}_2\text{O}$  ist farblos (Vauquelin, J. Pharm. 13. 266; vergl. O. Henry, J. Pharm. 24. 218). Wird von Ammoniumsalzlsn. angegriffen (de Clermont, B. 12. 2092). Oxydirt sich sehr energisch unter Wärmeentwicklung, bei grossen Massen selbst unter

Entzündung an der Luft zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und S oder zu  $\text{FeSO}_4$ . Gibt mit den Salzen des Cd, Cu, Ag, Pb die entsprechenden Metallsulfide. Löst sich selbst in verd. Mineralsäuren und vielen organischen Säuren in der Kälte unter sehr lebhafter Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$  und wird zur Darstellung des letzteren benutzt.

**Kaliumferrosulfid**  $\text{K}_2\text{S} \cdot 2\text{FeS}$  hinterbleibt beim Glühen von  $\text{K}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$  in H, wobei sich dasselbe schwarz färbt, ohne seinen Glanz und seine äussere Krystallform zu ändern (Schneider, P. A. 136. 460; Z. 1869. 6-9; J. pr. 108. 16), findet sich unter den Nebenprodukten der Gewinnung von Blutlaugensalz und Rhodankalium nach der Liebig'schen Methode und kann auch durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Fe, 5 Thln.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und 5 Thln. S in nadelförmigen Krystallblättchen mit starkem, halbmetsallischem Glanze, an kryst.  $\text{KMnO}_4$  erinnernd, erhalten werden (Preis, J. pr. 107. 10).

**Natriumferrosulfid**  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 2\text{FeS}$  erhielt Brunner (Arch. phys. nat. 22. 68) durch Calciniren von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  mit Eisenoxalat in prismatischen, bronzerothen Krystallen.

**Zinnferrosulfid**  $3\text{ZnS} \cdot \text{FeS}$ , kommt natürlich als Marmatit vor (Boussingault, P. A. 17. 399).

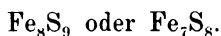
**Cuprocupriferrosulfid**  $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{CuS} \cdot \text{FeS}$ , kommt mit sehr wechselnder Zusammensetzung als Bornit oder Buntkupfererz vor.

**Kaliumeisenkupfersulfid**  $\text{K}_2\text{FeCu}_3\text{S}_4$  wurde von Schneider (l. c.) durch Zusammenschmelzen von 10,5 Thln. Kupferpulver, 3 Thln. Eisenpulver, 72 Thln.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und 72 Thln. S und Auslaugen der Schmelze in blau und roth angelaufenen, an der Luft ziemlich beständigen Krystallblättern des rhombischen Systems erhalten. Schneider sieht die Verbindung entweder als  $\text{K}_2\text{S} \cdot \text{FeS} \cdot \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{CuS}$  oder, was weniger wahrscheinlich, als  $2\text{K}_2\text{S} \cdot 3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$  an.

**Natriumeisenkupfersulfid**  $\text{Na}_2\text{FeCu}_3\text{S}_4$  entsteht in analoger Weise wie das vorhergehende Produkt. Es bildet dünne, bronzeartige, anscheinend rhombische Krystallblätter (Schneider).

### Eisensulfürsulfid.

Ferroferrisulfid, Magnetkies.



Die natürlichen Magnetkiese verschiedener Fundorte weichen in ihrer Zusammensetzung nicht unerheblich von einander ab. Sie enthalten 38,44 bis 40,14% S und 61,56 bis 59,86% Fe. Aus diesen Zahlen lassen sich verschiedene Formeln des allgemeinen Typus  $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$  ableiten. Nach Rammelsberg (P. A. 121. 327) bewegt sich n zwischen 5 und 10. Die reinsten Varietäten entsprechen der Berzelius'schen Formel  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  oder noch besser  $\text{Fe}_8\text{S}_9$ . Lindström (B. 1876. 858) nimmt die Formel  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ , welche der mittleren Zusammensetzung am besten entspricht, als die richtige an (vergl. Knop, Jahrb. Min. 1873. 520). Der Magnetkies kryst. hexagonal, ist speisgelb bis tombakbraun, wird vom Magnet angezogen und ist oft selbst ein Magnet (retractorisch und attractorisch). Künstlich wird Eisensulfürsulfid durch Erhitzen

von  $\text{FeS}_2$  auf Rothglut (Berzelius, Rammelsberg, Bredberg, P. A. 17. 271) oder durch andauerndes stärkeres Glühen von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in  $\text{H}_2\text{S}$  (Rammelsberg) erhalten. Das aus Schwefelkies gewonnene Produkt ist ein graues, nicht magnetisches Pulver vom SG. 4,94, während SG. des natürlichen Magnetkies zu 4,4 bis 4,68 gefunden wurde. Bei der Darstellung von kryst.  $\text{FeS}$  nach Sidot bildet sich zuerst ein stark polarmagnetisches Eisensulfürsulfid —  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ? — von welchem kleine, linsenförmige Stücke bei Annäherung eines Magneten in drehende Bewegung gerathen. Die Eisensulfürsulfide lassen sich als  $n\text{FeS} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$  auffassen. Gautier und Hallopeau (C. r. 108. 806) erhielten aus Fe und  $\text{CS}_2$  bei 1300 bis 1400° neben  $\text{FeC}_2$  eine kryst. gelblichgraue, bronzeglänzende Schmelze von  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  (?) mit dem SG. 6,957 bei 0° und der Härte 3,8.

### Eisensesquisulfid.

#### Ferrisulfid.

$\text{Fe}_2\text{S}_3$ ; MG. 207,70; 100 Thle. enthalten 53,81 Fe, 46,19 S.

Entsteht bei Erhitzen von Fe mit S bis zum Erweichen des Glases (Rammelsberg), durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{S}$  auf Eisenhydroxyd bei 100° (Berzelius, Brescius, D. 192. 195), durch Erhitzen von  $\text{FeS}$  mit S auf schwache Rothglut.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$  wirken nur bei Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$  und auch da nur unvollständig auf einander; unterhalb der Glühhitze entsteht nach Rammelsberg das Oxysulfid  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Fe}_2\text{S}_3$ .

$\text{Fe}_2\text{S}_3$  ist ein grüngelbes oder gelbgraues Pulver, dessen Glanz und gelbe Färbung durch Erhitzen im Vakuum zunehmen; es ist nach Proust magnetisch, nach Berzelius nicht. Geht, stärker geglüht, in Eisensulfürsulfid oder in  $\text{FeS}$  über und zerfällt mit verd. Säuren in  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}_2$  und in Ferrosalz. Das aus Eisenhydroxyd bei gewöhnlicher T. dargestellte hydratische Ferrisulfid oxydirt sich in noch feuchtem Zustande an der Luft, das trockene  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  ist luftbeständig.

Hydratisches Ferrisulfid entsteht nach Berzelius beim Eintropfen einer Ferrisalzlsg. in überschüssiges Schwefelalkali als schwarzer, leicht oxydabler Niederschlag.

Ferrisulfid verhält sich gegenüber Metallsulfiden von basischem Charakter wie ein saures Sulfid. Es bildet mit ihnen eine Reihe von Doppelsulfiden, die als Salze der hypothetischen Sulfosäure  $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{SH})_2$  aufgefasst werden können. Sie sind von Schneider studirt worden (P. A. 136. 460; 138. 299 und 604; J. pr. 108. 16, [2] 2. 141).

**Kaliumferrisulfid**  $\text{K}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ . 1 Thl. Fe, 6 Thle.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 1 Thl.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 6 Thle. S werden bis zum ruhigen Fluss geschmolzen. Nach Auslaugen der erkalteten Schmelze bleibt die Verbindung in dünnen, biegsamen, glänzenden, purpurbraunen, anscheinend rhombischen, nadelförmigen Kryst. zurück. Es findet sich unter den Nebenprodukten der Gewinnung von Blutlaugensalz und Rhodankalium nach der Methode von Liebig (Preiss, J. pr. 107. 10).

Die von Schneider dargestellte Na-Verbindung  $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{S}_4$  ist ihrem Verhalten zu  $\text{AgNO}_3$  zufolge vom  $\text{FeS}_2$  abzuleiten (siehe dieses).

**Cuproferrisulfid**  $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$  findet sich natürlich als Kupferkies.

**Silberferrisulfid**  $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$  wird aus der in  $\text{H}_2\text{O}$  suspendirten K-Verbindung durch  $\text{AgNO}_3$  erhalten. Dunkelbraunschwarze Kryst. von der Form der ursprünglichen K-Verbindung (Schneider). In analoger Weise entsteht durch Wechselwirkung von  $\text{CdCl}$  und  $\text{K}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$  ein **Kadmiumferrisulfid** (Schneider).

Die chemische Struktur der hier aufgezählten, vom  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  sich ableitenden Sulfosalze ist vielleicht durch  $\text{M}-\text{S}-\text{Fe}-\text{Fe}-\text{S}-\text{M}$  auszudrücken.



### Zweifach-Schwefeleisen.

#### Eisendisulfid.

$\text{FeS}_2$ ; MG. 119,84; enthält in 100 Thln. 46,63 Fe, 53,37 S.

**Vorkommen.** In der Natur als Pyrit, Schwefelkies, Eisenkies in Hexaëdern, als Strahlkies, Wasserkies, Speerkies, Markasit rhombisch. Pyrit ist messinggelb, metallglänzend, gibt am Stahle Funken; SG. 5,0 bis 5,2; luftbeständig (Rammelsberg). Der Markasit besitzt eine mehr ins Grau oder Grüne gehende metallische Farbe und zerfällt an der Luft in Folge von Oxydation. SG. 4,85 bis 4,88. Näheres über Bildungsweisen in der Natur bei: Meinecke (Schw. 28. 56), Longchamp (A. ch. 32. 294), Nöggerath und Bischof (P. A. 38. 407), Gilbert (Gilb. 74. 206), Bischof (Schw. 64. 377), Forchhammer (J. pr. 36. 385), Bunsen (A. 62. 1), Malaguti und Durocher (C. r. 34. 695). Als Hüttenprodukt von Cotta (J. Min. 1850. 432) beobachtet.

**Darstellung.** 1 Thl. S, mit 2 Thln.  $\text{FeS}$  innig gemengt und nicht ganz bis zum Glühen erh., liefert  $\text{FeS}_2$  als voluminöses, metallisch glänzendes, gelbes Pulver (Berzelius, Lehrb. 5. Aufl. 2. 723). Es entsteht aus beliebigem, wasserfreien oder hydratischen, Eisenoxiden oder aus  $\text{FeCO}_3$  durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{S}$  bei einer zwischen  $100^\circ$  und Glühhitze liegenden T., ohne dass das ursprüngliche Material dabei seinen Glanz und seine Struktur ändert. Intermediär bilden sich niedrigere Schwefelungsstufen des Fe (Berzelius). Nach Rammelsberg (P. A. 121. 346) gelingt es nicht, auf diese Weise ein völlig O-freies Produkt zu gewinnen.  $\text{FeS}$ , in gleicher Weise behandelt, geht in  $\text{FeS}_2$  über:  $\text{FeS} + \text{H}_2\text{S} = \text{FeS}_2 + \text{H}_2$  (Berzelius). -- In kleinen, messingglänzenden Octaëdern und Würfeln wurde  $\text{FeS}_2$  von Wöhler (P. A. 37. 238) durch sehr allmähliches Erhitzen von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit S und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bis etwas über die Verdampfungs-T. des  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erhalten, von Durocher durch Erhitzen von wasserfreiem  $\text{FeCl}_2$  in  $\text{H}_2\text{S}$  auf T. zwischen  $100^\circ$  und Glühhitze (C. r. 32. 823), von Schlagdenhauffen aus  $\text{CS}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in starker Glut (J. Pharm. [3] 34. 375), von Sénarmont aus Kaliumpolysulfiden und  $\text{FeCl}_2$  bei  $180^\circ$  oder  $\text{FeSO}_4$  bei  $165^\circ$  als schwarzes, an der Luft trockengar nicht, feucht wenig oxydables Pulver (A. ch. [3] 30. 129), neben den Ferrosalzen der schwefeligen und unterschwefeligen Säure, sowie Ferrosulfat in messinggelben Krusten von Geutner (A. 129. 350) durch Erhitzen von wässriger  $\text{H}_2\text{SO}_3$  mit Fe, in mikroskopischen Kryst., wenn er  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oder Basaltpulver anwandte. Glatzel (B. 1890. 37)

erhielt kryst. Schwefelkies durch Erhitzen von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  mit  $\text{P}_2\text{S}_5$ :  $3\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 2\text{P}_2\text{S}_5 = 3\text{FeCl}_2 + 3\text{FeS}_2 + 4\text{PSCl}_3$ .

**Eigenschaften.**  $\text{FeS}_2$  wird von verd.  $\text{HCl}$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht verändert, in der Form des Pyrits auch nicht vom Luftsauerstoff bei gewöhnlicher T. Der Wasserkies hingegen ist sehr oxydabel und bedeckt sich an der Luft bald mit einer Kruste von  $\text{FeSO}_4$  (Scherer, P. A. 45. 138; Fournet, A. ch. 55. 256; Berzelius, J. 9. 191; Köhler, P. A. 14. 91). Bei mässigem Erhitzen an der Luft, beim Rösten, entstehen:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ , bei stärkerem basisches Ferrisulfat (siehe Knapp und Fortmann, D. 187. 155; Kopp, Bl. [2] 10. 64). Durch H wird schon in mässiger Hitze  $\text{FeS}$  und S, aber kein  $\text{H}_2\text{S}$  (Rose, P. A. 5. 533) gebildet, bei Luftabschluss entsteht erst in heftiger Glühhitze  $\text{FeS}$  (Bredberg, P. A. 17. 271), bei starker Rothglut Magnetkies (Berzelius, Rammelsberg; vergl. auch Proust, Scherer J. 9. 378). Beim gelinden Glühen mit  $\text{PH}_3$  entsteht Phosphoreisen und  $\text{H}_2\text{S}$ , beim Glühen mit C  $\text{CS}_2$ .

**Natriumferrosulfideisendisulfid**  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{Fe}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , von Schneider (P. A. 138. 302) dargestellt, ist als das Natriumferrosalz der hypothetischen Sulfosäure  $\text{Fe}(\text{SH})_4$  anzusehen. Es entsteht durch Schmelzen von 1 Thl. Eisenpulver mit 6 Thln. calcinirter Soda und 6 Thln. S bis zum ruhigen Fluss in mikroskopischen Krystallnadeln, die als dunkelrothbraunes Pulver nach dem Auslaugen der Schmelze mit  $\text{H}_2\text{O}$  zurückbleiben. Verliert bei  $100^\circ$  nur einen Theil des  $\text{H}_2\text{O}$ , ändert sich aber bei dieser T. nicht weiter. Bei  $120^\circ$  entzündet es sich an der Luft und verglimmt, indem  $\text{SO}_2$  entsteht, wird von verd.  $\text{HCl}$  unter Bildung von  $\text{H}_2\text{S}$  und S leicht zersetzt. Wichtig für die Beurtheilung seiner Konstitution ist das Verhalten des Salzes gegen  $\text{AgNO}_3$ . Suspendirt man die Substanz in  $\text{H}_2\text{O}$  und fügt  $\text{AgNO}_3$  hinzu, so entsteht  $\text{FeS}_4\text{Ag}_4$ , d. h. es wird nicht bloss das Na, sondern auch die Hälfte des Fe leicht durch Ag ersetzt, so dass man genöthigt ist, das eine Atom Fe als der der Verbindung zu Grunde liegenden Säure angehörig anzusehen, während das andere zwei H-Atome in dieser hypothetischen vierbasischen Säure ersetzt hat und die restlichen zwei H-Atome durch  $\text{Na}_2$  substituirt sind:  $\begin{matrix} \text{Na}-\text{S} \\ \text{Na}-\text{S} \end{matrix} > \text{Fe} < \begin{matrix} \text{S} \\ \text{S} \end{matrix} > \text{Fe}$ .

**Kadmiumsulfid-Eisendisulfid**  $2\text{CdS}.\text{FeS}_2$  (Schneider) entsteht aus dem vorigen in derselben Weise wie  $\text{FeS}_4\text{Ag}_4$ .

**Silbersulfid-Eisendisulfid**  $\text{FeS}_4\text{Ag}_4$  oder  $2\text{Ag}_2\text{S}.\text{FeS}_2$  siehe oben bei  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Homogenes, schwarzes Krystallpulver. Sternbergit ist  $\text{Ag}_2\text{S}.\text{FeS}_2$ .

**Eisenoxysulfid**  $\text{Fe}_2\text{O}_3.3\text{Fe}_2\text{S}_3$  erhielt Rammelsberg als graues Pulver, indem er  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in  $\text{H}_2\text{S}$  so hoch erh., dass das Glas eben, das Oxyd noch nicht glühte. Gibt in Luft geglüht  $\text{SO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , in H Fe und  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ .

**Ferrohyposulfat**, Ferrothiosulfat  $\text{FeS}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ , entsteht neben Ferrosulfat aus Fe und wässriger  $\text{SO}_2$ :  $2\text{Fe} + 3\text{SO}_2 = \text{FeSO}_3 + \text{FeS}_2\text{O}_3$ . Doch bildet sich hierbei auch  $\text{FeS}$  (Berthollet, A. ch. 2. 58; Fordos und Gélis, J. Pharm. [3] 4. 333) und S (Vogel, J. pr. 8. 102). Ein Theil des  $\text{FeSO}_4$  scheidet sich freiwillig, der Rest nach Eindampfen und Abkühlen bei Luftausschluss aus und die Mutterlauge liefert im Vakuum neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdunstend  $\text{FeS}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ , oft verunreinigt mit S und  $\text{FeSO}_4$ . Koene (P. A. 63. 245, 431) trennt nach dem Ein-

dampfen  $\text{FeSO}_3$  durch Alkohol von 90% vom  $\text{FeS}_2\text{O}_3$ , welches darin lösl. ist, lässt zur Reduktion von gebildetem Ferrisalz zwei Tage über Eisendraht stehen und verdampft im Vakuum. Rammelsberg erhielt die Verbindung in grünen Kryst., gemengt mit einem basischen Ferrisalze, aus  $\text{FeSO}_4$  und  $\text{BaS}_2\text{O}_3$  beim Verdunsten des Filtr.

Grünlichblaue, sehr hygroskopische, an der Luft leicht oxydable Krystallmasse, bei Luftabschluss unveränderlich, bildet mit Fe allmählich  $\text{FeS}$ , mit  $\text{SO}_2$  S; bei der Oxydation durch Luft entsteht vorerst aus einem Theile basisches Ferrihyposulfit, welches einen anderen Theil in Ferrotetrathionat umwandelt; dieses zerfällt bei weiterer Konz. in S,  $\text{SO}_2$  und  $\text{FeSO}_4$  (Fordos und Gélis). Vogel erhielt bei 14tägigem Stehen von Stahldrehspähnen mit ges. wässriger  $\text{SO}_2$  und Abspülen der Drehspähne mit  $\text{H}_2\text{O}$  grünlichweisse, unlösl. Octaëder, welche sich wie ein vielleicht basisches Ferrohyposulfit verhielten.

**Ferrosulfit**  $2\text{FeSO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Darstellung aus Fe und  $\text{SO}_2$  siehe oben. Wlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , leicht in wässriger  $\text{SO}_2$ , in Alk. nur bei Gegenwart von  $\text{SO}_2$  lösl. Die überschüssige  $\text{SO}_2$  enthaltende Lsg. wird beim Stehen an der Luft bald dunkelroth. Das feuchte Salz ist an der Luft leicht oxydabel (Fordos und Gélis, Koene). Fordos und Gélis, sowie Muspratt (Phil. Mag. [3] 30. 414; A. 64. 240) finden darin nur 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Neutrales Ferrisulfit** ist nur in Form jener sehr unbeständigen rothen Lsg. bekannt, die durch Eintragen von Eisenhydroxyd in wässrige  $\text{SO}_2$  entsteht. Sie entfärbt sich bald unter Bildung von  $\text{FeSO}_3$  und  $\text{FeS}_2\text{O}_6$  nach:  $\text{Fe}_2(\text{SO}_3)_3 = \text{FeSO}_3 + \text{FeS}_2\text{O}_6$  (Gélis, Ch. C. 1862. 896). Nach Berthier entsteht hierbei  $\text{FeSO}_4$  (A. ch. 50. 377).

**Basische Ferrisulfite.** Drittelgesättigtes Ferrisulfit  $\text{Fe}_3\text{O}_3 \cdot \text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2(\text{OH})_4\text{SO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Die rothe bei sehr niedriger T. bereitete Lsg. von Eisenhydroxyd in wässriger  $\text{SO}_2$  filtr. man in Alk. von 95% und wäscht die ausfallenden gelben Flocken des halbgesättigten Salzes mit  $\text{H}_2\text{O}$ , wobei sie unter Verlust von  $\text{SO}_2$  in das drittelsaure übergehen. In HCl mit intensiv gelber Farbe lösl., entwickelt schon in mässiger Wärme  $\text{SO}_2$ . Nach Abpressen und Trocknen in kalter Luft wird es von HCl nicht mehr gelöst und entwickelt erst oberhalb  $200^\circ \text{SO}_2$  (Koene, P. A. 63. 444).

Halbgesättigtes Ferrisulfat  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  fällt aus der rothen Lsg. von Eisenhydroxyd in wässriger  $\text{SO}_2$  durch Alk.: siehe oben (Berzelius, Köne).

**$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot 2\text{K}_2\text{SO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$**  wird nach Muspratt (A. 64. 240) durch Kali aus der rothen Lsg. von Ferrisulfit als gelber, kryst. Niederschlag gefällt.

**$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot 2\text{KHSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$**  (Koene). Nach dem Trocknen ein sattgelbes Pulver.

**Ferrodithionat**, unterschwefelsaures Eisen  $\text{FeS}_2\text{O}_6 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Aus  $\text{BaS}_2\text{O}_6$  und  $\text{FeSO}_4$ . Bläulichgrüne, an der Luft sich etwas bräunende schiefrhombische Prismen, llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , nicht in Alk. Geht beim Kochen der Lsg. in  $\text{FeSO}_4$  über (Heeren, P. A. 7. 181).

**Ferridithionat** ist nur als ein basisches Salz bekannt, welches in Form eines braunrothen Pulvers erhalten wird, wenn man frischgefälltes Eisenhydroxyd mit wässriger Dithionsäure zusammenbringt. Die Säure löst dabei nur sehr wenig Eisenhydroxyd (Heeren).



**Ferrosulfat.**

Eisenvitriol, grüner Vitriol, Kupferwasser.

$$\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}; \text{MG. } 277,42; \text{enthält in } 100 \text{ Thln. } 20,14 \text{ Fe, } 34,54 \text{ SO}_4, 45,32 \text{ H}_2\text{O.}$$

Geschichtliches. Wurde von Albertus Magnus zuerst im 13. Jahrh. mit Bestimmtheit als grüner Vitriol erwähnt, nachdem er ohne Zweifel schon lange vorher bekannt gewesen, aber, wie es scheint, vom  $\text{CuSO}_4$  nicht unterschieden worden war. Er diente im Alterthume als Heilmittel und zum Schwarzfärben des Leders. Von Basilius Valentinus stammt die auch heute noch übliche Darstellung aus Fe und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , von Agricola die aus Schwefelkies. Vigani lehrte ihn durch Fe von  $\text{CuSO}_4$  befreien (1683). Die erste quantitative Untersuchung lieferten Graham und Mitscherlich (Fehling, Handwörterbuch 6. 414. Braunschweig 1892).

Vorkommen. Natürlich als Melanterit und in vielen Grubenwässern gelöst. Der natürliche Eisenvitriol ist ein Oxydationsprodukt des Eisenkieses.

Darstellung. Fe oder FeS werden in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:5) gelöst, die Lsg. wird über dem Fe oder FeS kochend eingedampft, filtr. und nach Zusatz von etwas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zur Kryst. hingestellt. Im Grossen erhält man das Salz durch Verwitternlassen mit oder ohne vorausgegangene Röstung von Eisenkies (siehe diesen III. S. 325) oder als Nebenprodukt bei der Darstellung des Cementkupfers aus  $\text{CuSO}_4$  und Fe, oder aus Eisenschlacke, sowie Spathisenstein und verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Behufs Reinigung wird er mit etwas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert und mit Fe oder FeS bei Luftabschluss digerirt — Entfernung von Cu und Ferrisulfat — mit  $\text{H}_2\text{S}$  gesättigt, nach mehrtägigem Stehen erwärmt und filtr. — Entfernung von As, Sn u. s. w. — schliesslich aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthaltendem  $\text{H}_2\text{O}$  unkryst. und zwischen Papier bei höchstens  $30^\circ$  getrocknet. Besonders gut haltbar wird das Präparat, wenn man vor dem Trocknen die Kryst. zerreibt und wiederholt mit Alk. wäscht. Auch Fällung der lauwarmen von Ferrisulfat freien Lsg. des  $\text{FeSO}_4$  mit Alk. liefert ein relativ unveränderliches Produkt (Bonsdorff, P. A. 31. 81; Gieseler, N. Brandes Arch. 27. 193; Berthemot, J. Pharm. 25. 206; Thorel, J. Pharm. [3] 18. 337; Ruspini, J. ch. méd. [3] 6. 197).

Eigenschaften. Bläulichgrüne, durchsichtige Kryst.: dimorph: monoklin und — in diesem Falle isomorph mit  $\text{ZnSO}_4$  — rhombisch (Rammelsberg, P. A. 91. 321; Volger, Leonh., Jahrb. Min. 1855. 152). Die rhombische Form ist die seltenere; in dieser Form kommt er als Tauriscit auch zuweilen in der Natur vor und scheidet er sich aus der übersättigten Lsg. des Salzes durch Berührung mit einem Krystall von  $\text{ZnSO}_4$  aus. Lecoq de Boisbaudran beobachtete (Bl. [2] 8. 3) auch die Bildung von triklinen Formen bei Anregung der Kryst. durch  $\text{CuSO}_4$ . SG. 1,904 (Filhol), 1,889 bei  $3,9^\circ$  (Playfair und Joule), 1,884 (Schiff), 1,902 (Buignet), des natürlichen 1,832. Schmilzt im Krystallwasser und scheidet dabei bei Luftabschluss  $\text{H}^+$

freies Salz aus. An der Luft verwittert das Salz unter oberflächlicher Oxydation zu basischem Ferrisulfat, letzteres besonders im feuchten Zustande und wenn die Kryst. aus einer neutralen Lsg. gewonnen waren. Lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Lsg. reagirt fast neutral und wird erst merklich sauer, wenn Oxydation eingetreten ist. Nicht lösl. in Alk. und Eisessig, durch welche  $\text{FeSO}_4$  aus der wässerigen Lsg. vollständig ausgefällt werden kann. Es benöthigt nach Brandes und Firnhaber (Brandes Arch. 7. 83) 1 Thl. des Salzes zur Lsg.

bei	10°	15°	24°	39°	46°	60°	84°	90°	100°
$\text{H}_2\text{O}$	1,64	1,43	0,87	0,66	0,44	0,38	0,37	0,27	0,3 Thle.

V. Hauer (J. pr. 103. 114) fand in 100 Thln. einer bei 11 bis 14° ges. Lsg. 17,02  $\text{H}_2\text{O}$ -freien  $\text{FeSO}_4$ . Gerlach ermittelte (D. 181. 129) für die nachfolgenden Gehalte an  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem und  $\text{H}_2\text{O}$ -haltigem Salze die untergeschriebenen SG. bei 15°.

$\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ in 100 Thle. $\text{H}_2\text{O}$	5	10	15	20
$\text{FeSO}_4$ in 100 Thle. $\text{H}_2\text{O}$ . . .	2,811	5,784	8,934	12,277
SG. bei 15° . . . . .	1,0267	1,0537	1,0823	1,1124

$\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ in 100 Thle. $\text{H}_2\text{O}$	25	30	35	40
$\text{FeSO}_4$ in 100 Thle. $\text{H}_2\text{O}$ . . .	15,834	19,622	23,672	27,995
SG. bei 15° . . . . .	1,1430	1,1738	1,2063	1,2391

Vergl. Schiff (J. 1858. 38; A. 118. 362).

Das durch Alk. oder durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus der Lsg. gefällte Salz ist weiss und theilweise entwässert. Die Lsg. oxydirt sich allmählich an der Luft und lässt basisches, je nach der Zeitdauer der Oxydation und Konz. (Muck, J. pr. 99. 103) verschieden zusammengesetztes Ferrisulfat als braungelbes Pulver fallen, während  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  in Lsg. bleibt. Verschiedene basische Ferrisulfate erhält man durch Zusatz von  $\text{KClO}_3$  zur kalten und zur heissen Lsg. (Barreswill, J. Pharm. 1843) und durch Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Weltzien, A. 138. 129). Durch kräftigere Oxydationsmittel wie  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$  mit  $\text{HCl}$  u. s. w. geht  $\text{FeSO}_4$  rasch in der Kochhitze in Ferrisalz über.  $\text{KMnO}_4$  und freie Mineralsäure bewirkt die Umwandlung schon in der Kälte momentan. Eine neutrale oder saure Lsg. von  $\text{FeSO}_4$  absorbirt nach Peligot (A. ch. 54. 17. Schw. 69. 341) unter Braunfärbung (Peligot, Kalle und Prickarts, Fr. 1. 24), unter Färbung nur bei Mitwirkung der Luft (Lenssen, J. pr. 82. 50)  $\text{NO}$  und entlässt dieses wieder beim Kochen oder im Vakuum. In der Hitze wird ein kleiner Theil des  $\text{NO}$  zu  $\text{N}$ , nach Carius (A. 94. 138) zu  $\text{N}_2\text{O}$  reduziert und etwas Ferrisulfat gebildet, während in der kalten Lsg.  $\text{FeSO}_4$  und  $\text{NO}$  unverändert neben einander bestehen (vergl. Gay, B. 1879. 226). Das  $\text{NO}$  geht über: in den grauweisen Niederschlag, den die braune Lsg. mit Alkali, in den rothbraunen, den sie mit Natriumphosphat, in den rothbraunen, den sie mit Ferrocyankalium liefert. Diese Niederschläge verlieren jedoch das  $\text{NO}$  bei Einwirkung der Luft, indem der erste braungrün, dann gelb, der zweite zu weissem Ferriphosphat, der dritte blau wird (vergl. auch H. Davy, Humboldt und Vauquelin (Scherer's J. 3. 81). Beim Vermischen von wenig dieser braunen Lsg. mit viel konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Vermeidung von Erwärmung tritt eine purpurrothe Färbung auf, die bei vorsichtigem Mengen mit

$H_2O$  durch Braun in Farblos übergeht und beim Erhitzen der rothen Flüss. ohne Zusatz von  $H_2O$  verschwindet, während sich weisses wasserfreies Ferrisulfat ausscheidet. Auch durch Substanzen, welche Ferrosalze in Ferrisalze umzuwandeln vermögen, wird die rothe Färbung zerstört. Auf dem Verhalten des  $NO$  zu  $FeSO_4$  und konz.  $H_2SO_4$  beruht der bekannte Nachweis der  $HNO_3$  und  $HNO_2$  (Debassins de Richemont, J. ch. méd. 11. 504; Jacquelain, A. ch. [3] 7. 196; Bussy und Lecanu, J. Pharm. 11. 341; Sch. 46. 386).

Bildungswärme aus  $(Fe, O_2, SO_2, 7H_2O)$  ist 169040 cal. aus  $(Fe(OH)_2, H_2SO_4, aq)$  24920 cal. (Thomsen, Thermoch. Unters. 3. 293), Lösungswärme von  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  ist 4510 cal.

Im Vakuum verdunstet, scheidet eine mit überschüssiger  $H_2SO_4$  versetzte Lsg. von  $FeSO_4 + 7H_2O$  zuerst trikline Kryst. von  $FeSO_4 + 5H_2O$ , isomorph mit  $CuSO_4 + 5H_2O$ , weiterhin  $FeSO_4 + 4H_2O$ , isomorph mit  $MnSO_4 + 4H_2O$  ab (Marignac, A. Min. [5] 9. 9; Sénarmont, Rammelsberg, Neueste Forschungen, Leipzig 1857. 40). Das Salz mit 4 Mol.  $H_2O$  kryst. aus den Lsgn. des  $FeSO_4$  auch bei  $80^\circ$  (Regnault, A. ch. [3] 1. 201) oder es scheidet sich aus dieser Lsg. aus, wenn man sie unter Vermeidung von Erhitzung mit  $H_2SO_4$  bis zum SG. 1,33 versetzt. Unter diesen Umständen schießt erst Salz mit 7 dann nach Verdunsten von 0,66 der Flüss. das Salz mit 4 Mol., hierauf saures Ferrosulfat und zuletzt  $FeSO_4 + 2H_2O$  an.  $FeSO_4 + 4H_2O$  hat die Farbe des Chrysopras,  $FeSO_4 + 2H_2O$  bildet dunkelgrüne Krystallkörner (v. Bonsdorff, Ber. über die Vers. der deutschen Naturforsch. in Prag 124).  $FeSO_4 + 3H_2O$  scheidet sich neben dem normalen Salz mit  $7H_2O$  aus einer Lsg. von Eisenvitriol in heisser konz.  $HCl$  aus (Kane, A. 19. 7) oder es entsteht beim Verdampfen einer mit viel  $H_2SO_4$  versetzten Eisenvitriollsg. in weissen kryst. Krusten (Kühn, Schw. 61. 235). Kanes Salz ist schwächer gefärbt und härter als das normale, in welches es sich durch Lösen in  $H_2O$  und Verdunsten lassen umwandelt. Erh. man  $FeSO_4 + 7H_2O$  auf  $140^\circ$  im Vakuum, so bleibt  $FeSO_4 + H_2O$ , welches erst zwischen 200 bis  $300^\circ$  (Mitscherlich, P. A. 18. 152), nach Graham bei  $280^\circ$  ohne Säureverlust ganz entwässert wird (Phil. Mag. J. 3. 421).

$FeSO_4$  zieht an der Luft 7 Mol.  $H_2O$  an (Brandes, Schw. 51. 438). Es wird als weisses Pulver vom SG. 2,841 (Filhol) durch Erhitzen des  $H_2O$ -haltigen Salzes bei Luftabschluss erhalten. Bei Luftzutritt erhält man den gelbbraunen, calcinirten Eisenvitriol, der ungefähr (Waltl, Repert. 41. 428) die Zusammensetzung  $Fe_2O(SO_4)_2$  eines basischen Ferrisulfats besitzt. Bei stärkerem Erhitzen entweichen  $SO_3$  oder  $SO_2$  und  $O$  und es hinterbleibt  $Fe_2O_3SO_4$  und bei fortgesetzter T.-Steigerung  $Fe_2O_3$ , Caput mortuum, Colcothar. Beim Glühen mit Kohle entsteht kein  $FeS$ , sondern  $Fe_2O_3$  (?) und  $SO_2$  (Gay-Lussac, A. ch. 63. 433).

$FeSO_4 + H_2O$  wurde von Etard (C. r. 87. 502) und Jeremin (B. 1888. 590) auch durch Versetzen einer möglichst konz. Lsg. von gewöhnlichem Eisenvitriol mit einem sehr grossen Ueberschusse von konz.  $H_2SO_4$  und Erhitzen auf  $200^\circ$  dargestellt (vergl. Ferropyrosulfat. III. S. 337).

Anwendungen. In der Färberei zum Schwarzfärben mit Gerbsäure, zur Darstellung des als Beize und zum Schwarzfärben dienenden essigsauren Eisens, zum Blaufärben mit Blutlaugensalz, zur Herstellung

einer Indigküpe, wo er als Reduktionsmittel dient, zum Fällen von Au aus seinen Lsgn., zum Entschwefeln von Leuchtgas (zusammen mit Kalk — Laming'sche Masse), zur Tintenfabrikation, zur Erzeugung von rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , als Konservierungsmittel für Holz, als Desinfektionsmittel für Aborte u. dergl., in der analytischen Chemie, zur Erzeugung anderer, namentlich offizineller Eisenpräparate u. s. w.

Ferrosulfat bildet mit vielen anderen Sulfaten zahlreiche Doppelverbindungen. Die mit den Alkalisulfaten enthalten 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , nur das Natriumferrosulfat enthält 4  $\text{H}_2\text{O}$ , die Zn und Mg enthaltenden Doppelsulfate 14  $\text{H}_2\text{O}$ . Die von Bette (A. 14. 278) und von Vohl untersuchten (A. 94. 57) Fe-haltigen „gepaarten Ferrodoppelsulfate der Magnesiumgruppe“ sind nach dem Typus  $\text{MSO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot \text{M}_2\text{SO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt.

Die gemischten Lsgn. äquimolekularer Mengen je zweier Doppelsulfate der Magnesiumgruppe, wovon eines Fe-haltig, lassen Salze der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{MSO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot \text{M}_2\text{SO}_4 \cdot \text{M}_2\text{SO}_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$  auskryst. Ausserdem kryst. Ferrosulfat mit den Sulfaten der Magnesiumgruppe in wechselnden Verhältnissen mit verschiedenen Mengen  $\text{H}_2\text{O}$  und in verschiedener Krystallform.

**Saures Ferrosulfat**, beiläufig  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$ , erhielt v. Bönendorff in farblosen, blättrigen, gipsähnlichen Kryst. beim Verdunsten einer mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zum SG. 1,33 versetzten Lsg. von  $\text{FeSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ , während Jeremin (B. 1888. 590) durch Zusatz von 20 Vol. und mehr konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu 5 Vol. ges. Lsg. von  $\text{FeSO}_4$  die Verbindung  $\text{FeSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{SO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$  erhielt.

**Kaliumferrosulfat**  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$  (Link, Cr. A. 1796. 1. 30; Mitscherlich und Brewster, Schw. 33. 344; Marignac, A. Min. [5] 9. 19; Sénarmont, A. ch. [3] 33. 391). Bläuliche, monokline Kryst. vom SG. 2,189; lässt bei 50 bis 60° aus einer Lsg.  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ , kryst. Dieses ist triklin, isomorph mit dem entsprechenden Mn-Salze. 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen nach Tobler (A. 95. 193) vom Salze mit 6  $\text{H}_2\text{O}$  die den Tn. untergeschriebenen Mengen, gerechnet als  $\text{H}_2\text{O}$ -freies Salz:

Bei . . . . .	0°	10°	14,5°	16°	25°	35°	40°	55°	65°	70°
$\text{H}_2\text{O}$ -freies Salz	19,6	24,5	29,1	30,9	36,5	41	45	50,1	59,3	64,2

**Natriumferrosulfat**  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$  kryst. nur oberhalb 35° aus den gemischten Lsgn. der Komponenten aus, während sich bei gewöhnlicher T. die einzelnen Salze ausscheiden. Blassgrüne, monokline Tafeln (Marignac, A. Min. [5] 9. 25).

**Ammoniumferrosulfat**  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$ . Wasserhelle, bläulichgrüne Kryst., isomorph mit Ammoniummagnesiumsulfat. Entsteht sowohl aus gemischten Lsgn. von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $\text{FeSO}_4$  als auch aus  $\text{FeSO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , in letzterem Falle neben Ammoniumferrochlorid, das in der Mutterlauge verbleibt. SG. 1,813 (Schiff, Vogel, J. pr. 2. 192). 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen nach Tobler (A. 95. 193) die den Tn. untergeschriebenen Mengen  $\text{H}_2\text{O}$ -freien Salzes.

Bei . . . . .	0°	12°	20°	30°	36°	45°	55°	60°	65°	75°
Thle. $\text{H}_2\text{O}$ -freies Salz	12,2	17,5	21,6	28,1	31,8	36,2	40,3	44,6	49,8	56,7

**Magnesiumferrosulfat**  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 + 14 \text{H}_2\text{O}$ , kryst. aus den gemischten Lsgn. der Komponenten in grünlichen Krystallen vom SG. 1,733 (Schiff); bildet die Doppelsalze  $4[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] \cdot 3\text{FeSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$ ,  $2[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] \cdot \text{FeSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$  und  $2(\text{K}_2\text{SO}_4) \cdot \text{FeSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$  (Vohl, A. 94. 57; Schiff, A. 107. 64).

**Zinkferrosulfat**  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 + 14 \text{H}_2\text{O}$  (Murmann, A. W. 27. 172). Zinksulfat und Ferrosulfat kryst. zusammen in wechselnden Verhältnissen und zwar je nach der Menge des einen und des anderen Salzes in der Krystallform des  $\text{ZnSO}_4$  oder des  $\text{FeSO}_4$ .

**Saures Zinkferrosulfat**  $2(\text{ZnSO}_4 \cdot \text{FeSO}_4) \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  erhielt Etard (C. r. 87. 602) durch Vermischen einer möglichst konz. Lsg. der beiden Sulfate mit einem grossen Ueberschusse von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Erhitzen auf  $200^\circ$  als rosafarbige, kryst. Ausscheidung.

**$2\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$**  kryst. aus entsprechend gemischter Lsg. der Komponenten (Vohl); ähnlich dem nachfolgenden  $\text{NH}_4$ -Salze.

**$2[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$** , blassgrüne Krystalle, isomorph mit dem Ammoniummagnesiumsulfate (Bette), schiefrhombische Säulen und Tafeln (Vohl).

**Ferrocuprisulfat**  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{CuSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ , kryst., ziegelroth, verliert bei sehr hoher T. sein  $\text{H}_2\text{O}$  und geht in das violette  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{CuSO}_4$  über. Diese beiden Salze werden selbst durch rauchende  $\text{HNO}_3$  nicht oxydirt (Etard, C. r. 87. 602). [Für dieses Doppelsulfat scheint die Konstitution  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Cu}_2\text{SO}_4$  mit Rücksicht auf die Bildungsweise und die auffallende Färbung der  $\text{H}_2\text{O}$ -haltigen und  $\text{H}_2\text{O}$ -freien Verbindungen nicht unwahrscheinlich.]

$\text{FeSO}_4$  und  $\text{CuSO}_4$  kryst. in wechselnden Verhältnissen zusammen (Kopp, Gesch. d. Ch. 1847. 4. 170; Gmelin-Kraut, Heidelberg 1875. 3. 729). Solche Mischkrystalle kommen als Admonter, Salzburger, Bayreuther, Bouxwiller Vitriol in den Handel.

**$3\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{FeSO}_4 + 35 \text{H}_2\text{O}$**  kommt natürlich als Pisanit vor (Pisani, C. r. 48. 807).

**$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{FeSO}_4 + 21 \text{H}_2\text{O}$** , isomorph mit dem entsprechenden Co-Salze, trikline Kryst. aus einer Lsg. von  $\text{FeSO}_4$  in ges.  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. bei gewöhnlicher T. (v. Hauer, P. A. 125. 637).

**$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{FeSO}_4 + 28 \text{H}_2\text{O}$** , Vitriol von Bouxwiller, scheidet sich aus der entsprechend gemischten Lsg. der Komponenten in Eisenvitriolform ab (Lefort, A. ch. [3] 23. 97; Nicklès, A. ch. [3] 23. 104).

**$\text{FeSO}_4 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$**  kryst. aus den gemischten Lsgn. der Komponenten (Vohl).

**$\text{FeSO}_4 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$**  kryst. aus den gemischten Lsgn. der Komponenten (Vohl).

**Aluminiumferrosulfat**  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{FeSO}_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$  findet sich natürlich als Halotrichit. Scheidet sich bei Gegenwart von viel freier  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus den gemischten Lsgn. der Komponenten an einem warmen Orte in einer unglasirten Porzellanschale in langen, seideglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus (Klauer, A. 14. 261).

**Saures Aluminiumferrosulfat**  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  erhielt Etard (C. r. 87. 602) durch Vermischen einer möglichst konz. Lsg. der beiden Sulfate mit einem grossen Ueberschusse von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Erhitzen auf  $200^\circ$  in Form weisser hexagonaler Blätter.

**Kaliummanganoferrosulfat**  $2\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MnSO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$ , fast

farblos, mit einem Stich ins Grünliche, oxydirt sich an der Luft (Vohl).

**Ammoniummanganoferrisulfat**  $2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{MnSO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ .  
Gleicht dem vorhergehenden Kaliumsalz (Vohl).

**Ferroferrisulfate.**  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ , lange, dünne, blassgrüne Nadeln. Sie scheiden sich aus dem Gemisch von 2 Thln.  $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  mit 2 Thln.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  und 5 bis 6 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ , das sich nach einigen Minuten unter freiwilliger Erwärmung verflüssigt, aus. Oxydirt sich an der Luft nur langsam. In  $\text{H}_2\text{O}$  in jedem Verhältnisse lösl. (Poumarède, C. r. 18. 854 und 892).

$3\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ , schwarze, reguläre Krystalle, in verd. HCl dunkelgrün lösl. (Abich, Bihang Sv. Vetensk. Akad. Handl. 1842. 5). Durch Zutropfen von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu einer gemischten Lsg. von 3 Mol.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  und 2 Mol.  $\text{FeSO}_4$  erhielt Barreswill (J. Pharm. [3] 4. 455) unter Kühlung ein Salz von gleicher Zusammensetzung aber dunkelblauer Farbe, welches von  $\text{H}_2\text{S}$  zersetzt wird.

$\text{FeSO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ , monoklin, findet sich natürlich als Römerit (Tschermak, A. W. 28. 272).

**Saure Ferroferrisulfate.**  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$  erhält Etard (C. r. 87. 602) durch Auflösen der entsprechenden Mengen der beiden Komponenten in möglichst wenig  $\text{H}_2\text{O}$ , Zusatz eines grossen Ueberschusses von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Erhitzen auf  $200^\circ$  unter möglichstem Luftabschluss. Kleine pfirsichblüthrothe, sechsseitige Lamellen, nach Etard identisch mit dem Doppelsalze, das sich zuweilen am Boden der zur Konzentration der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dienenden Pt-Retorten findet.

$\text{FeSO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 13\text{H}_2\text{O}$  (Lefort, J. Pharm. [4] 10. 87, 240). Magneteseisenstein wird in gekühlter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst, von entstandenem Salze über Asbest abfiltr., das Produkt in  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdunstet. Weisse, zerfliessliche Krystallkrusten, zersetzen sich bei höherer T. in Ferround Ferrisulfat.

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  (Lachand und Lepierre, C. r. 104. 915), farblose, prismatische Nadeln, langsam in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., durch heisses  $\text{H}_2\text{O}$  in ein unlösl., basisches Sulfat übergehend, entsteht, wenn man in schmelzendes  $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$  0,2 seines Gewichtes  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$  oder Eisenspähne einträgt und nach eingetretener Bildung der Verbindung das überschüssige  $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$  durch Auskochen mit Alk. von 65 bis 70% entfernt. Bei längerem Schmelzen entsteht  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  — unlösl. in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  und in Alk. — weiterhin  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  in hexagonalen Blättchen, welche durch stärkeres Erhitzen in  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (hexagonale Blättchen) übergeht.

### Ferrisulfat.

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; MG. 399,22; enthält in 100 Thln. 27,99 Fe, 72,01  $\text{SO}_3$ .

Entsteht durch Einwirkung kochender konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf  $\text{Fe} \cdot \text{SO}_4$  oder Fe in pfirsichblüthrothen, rhombischen Octaëdern von tafelförmigem Aussehen (Hart, J. 1854. 363; Gilew, Ch. N. 51. 213; Lang, A. W. 61. 191) oder als weisses Pulver beim Eindampfen der wässerigen Lsg. des Ferrisulfats und Entwässern des Rückstandes. In dieser Form

zieht es, obzwar in  $H_2O$  fast unlösl., allmählich aus der Luft  $H_2O$  an und zerfließt zu einer braunen Flüss. Findet sich auch in den Platin-kesseln der Schwefelsäurefabriken (Eschwege und Ulrich, Ch. C. 1859. 857). Vollkommen unlösl. in konz.  $H_2SO_4$ , nach Ulrich fast unlösl. in  $H_2O$  und  $HCl$ . Nach Barreswill wird  $Fe_2(SO_4)_3$  durch die Gegenwart von etwas  $FeSO_4$  in  $H_2O$  lösl. (Pharm. Centralbl. 1845. 604). SG. 3,097 (Nilson und Pettersson, B. 1880. 2459).

Eine wässrige Lsg. des Salzes gewinnt man durch Versetzen einer Eisenvitriollsg. mit halb so viel  $H_2SO_4$ , als sie schon an  $Fe$  gebunden enthält, Kochen mit  $HNO_3$ , wiederholtes Abdampfen und Auflösen, bis die  $HNO_3$  ganz entfernt ist, oder durch Lösen von  $Fe_2O_3$  oder an der Luft geröstetem  $FeSO_4$  in  $H_2SO_4$  und  $H_2O$ . Sie bildet eine gelbbraune Flüss., sehr konz. einen braunen Syrup, der bei längerem Aufbewahren theilweise kryst. Zur Trockne gedampft und weiter erh. hinterläßt sie das  $H_2O$ -freie Salz, in verd. Zustande gekocht scheidet sie das basische Sulfat  $3Fe_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 4H_2O$  ab. (Näheres bei Scherer, P. A. 44. 453.)

$Fe_2(SO_4)_3 + 9H_2O$  ist der natürlich vorkommende Coquimbite (Rose, P. A. 27. 309).

$Fe_2(SO_4)_3 + 10H_2O$  wurde einmal von Bertels (J. 1874. 268) beim Erkalten einer gerade mit  $HNO_3$  oxydirten und mit wenig  $H_2SO_4$  versetzten Eisenvitriollsg. nach längerem Kochen in rhombischen Blättchen erhalten; später von Oudemans (R. 3. 331) in Flaschen beobachtet, in welchen das gewöhnliche amorphe schlecht verschlossen aufbewahrt wurde.

**Basische Ferrisulfate.** Fünfsechstelsaures Salz  $2Fe_2O_3 \cdot 5SO_3 + 12H_2O = HO - Fe_2(SO_4)_2 - SO_4 - Fe_2(SO_4)_2 - OH + 11H_2O$  findet sich natürlich als Misy oder Copiapit, wurde mit  $18H_2O$  von Rose als Ueberzug des Coquimbites beobachtet.

Zweidrittelsaures Salz  $Fe_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot H_2O = Fe_2(OH)_2(SO_4)_2$  ist nach Maus (A. ch. 11. 77) in der tief rothbraunen Flüss. enthalten, die man beim Digeriren einer Lsg. von  $Fe_2(SO_4)_3$  mit frisch gefälltem Eisenhydroxyd gewinnt. Entsteht auch, wenn man eine konz. Lsg. von  $Fe_2(SO_4)_3$  mit  $K_2CO_3$  oder  $Ca(OH)_2$  versetzt, bis das herausfallende basische Salz sich nicht wieder löst, und rasch filtr. Bleibt beim Verdunsten als gelbbraunes Gummi zurück, zerfällt, besonders in verd. Lsgn., in niederfallendes sechstelsaures Salz,  $2Fe_2O_3 \cdot SO_3 + 6H_2O$  und gelöst bleibendes  $Fe_2(SO_4)_3$  (Muck, J. pr. 99. 103) vollständig erst beim Kochen.  $Fe_2O_3 \cdot 2SO_3 + 7H_2O$  ist der von Frenzel im Copiapit von Valparaiso vorgefundene (Ch. C. 1888. 492) Amarantit.

Meister (B. 1875. 771) beobachtete einmal zufällig schöne hyazinthrothe, durchsichtige, monokline Krystalle der Zusammensetzung  $Fe_2(OH)_2(SO_4)_2 + 15H_2O$  in einer Eisenbeize des Handels. Daraus entsteht  $Fe_2O_3 \cdot 2SO_3 + 7H_2O$  in der Kälte durch  $H_2O$ . Beim Kochen fällt das röthlichgelbe, unlösl. neuntelsaure Salz  $3Fe_2O_3 \cdot SO_3$  heraus.

Nach Wittstein ist die gelbe Kruste, mit welcher sich Eisenvitriol beim Liegen an der Luft überzieht, zweidrittelsaures Salz (Buchner's Rep. [3] 1. Heft 2), welches bei Behandlung mit  $H_2O$  in neutrales Ferrisulfat und halbssaures Salz  $2Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 + 8H_2O$  zerfällt.

Fünfeuntelsaures Sulfat  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SO}_3 + 27\text{H}_2\text{O}$  findet sich als Fibroferrit,  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  als Apatolit.

Halbsaures Salz  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O} = (\text{HO})_3\text{SO}_4\text{Fe}_2 - \text{SO}_4 - \text{FeSO}_4(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$  findet sich als Raimondit;  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + 13\text{H}_2\text{O}$  als Hohmannit im Copiapit von Valparaiso (Frenzel, Ch. Z. 1888. 492) ist aber nach einer neueren Analyse identisch mit Amarantit (Frenzel, Ch. C. 1888. 493). Das Salz  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}$  in der Wärme auf das zweidrittelsaure Salz und bei 11monatlicher Einwirkung von Luft auf eine 25%ige Lsg. von  $\text{FeSO}_4$  (Wittstein).

Vierneuntelsaures Salz  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Erhitzen einer 25%igen Lsg. von Ferrisulfat auf  $150^\circ$  als hellgelbe Rhomboëder (Athanasesco, C. r. 103. 271).

Fünfwölftelsaures Salz  $4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SO}_3 + 13\text{H}_2\text{O}$  kommt als Carphosiderit vor (Pisani, C. r. 58. 342).

Drittelsaures Salz  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  erhielt Soubeiran (A. ch. 44. 329) durch Versetzen einer Ferrisulfatlsg. mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , bis der entstehende Niederschlag sich eben noch löste, und darauffolgendes Kochen als hellrothgelbes Pulver.

Sechstelsaures Salz  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = (\text{HO})_5\text{Fe}_2 - \text{SO}_4 - \text{Fe}_2(\text{OH})_5 + \text{H}_2\text{O}$  erhält man beim Zusatze einer unzureichenden Menge von Alkali,  $\text{NH}_3$  oder Karbonaten der Alkalimetalle zu einer Ferrisulfat- oder von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu einer Ferrosulfatlsg. (Weltzien, A. 138. 131). Das basische Ferrisulfat, das sich bei Einwirkung der Luft auf Eisenvitriollsgn. bildet, der Schmand der Vitriol- und Alaunfabriken ist oft scheinbar gleich zusammengesetzt. Seine Zusammensetzung variirt jedoch, wenn man die Ausscheidungen fraktionweise untersucht, mit der sich stetig ändernden Beschaffenheit der Laugen (Muck J. pr. 99. 103; vergl. Wittstein, J. 1847 und 1848. 443). Enthält nach Meister 7 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (B. 1875. 771).  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ , kommt natürlich als Glockerit vor.

Neuntelsaures Salz  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  bildet sich als orange-farbiges Pulver beim Kochen einer Lsg. von neutralem Ferrisulfat. Es ist um so lichter, aus je verdünnteren Lsgn. es herausfällt. Llös. in  $\text{HCl}$ , unlös. in  $\text{H}_2\text{O}$ . Verliert sein  $\text{H}_2\text{O}$  erst vor dem Glühen (Scherer, P. A. 44. 453).

Zwölftelsaures Salz  $4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 + 11\text{H}_2\text{O}$  (Anthon, Repert. Pharm. 81. 237).

Achtzehntelsaures Salz  $6\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  beobachtete Scherer (P. A. 45. 188) als Verwitterungsprodukt eines Schwefelkieses in Alaunschiefer. Dunkelbraun, in  $\text{H}_2\text{O}$  nicht, in warmer  $\text{HCl}$  langsam lös.

Dreissigstelsaures Salz  $10\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (?) soll nach Athanasesco durch Erhitzen einer Ferrisulfatlsg. auf  $275^\circ$  in Kryst. entstehen (C. r. 103. 271).

Pickering (Soc. 1880. 807 und 1883. 185) erkennt nur die Existenz eines basischen Ferrisulfats mit 80%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in der  $\text{H}_2\text{O}$ -freien Verbindung als chemisches Individuum an, welchem er anfangs die Formel  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ , später  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$  zuschrieb. Diese Verbindung entsteht konstant, wenn 5 ccm einer 20%igen Lsg. von Ferrisulfat mit verschiedenen grossen  $\text{H}_2\text{O}$ -Mengen verd. werden (mit



2 bis 6 l). Die Niederschläge, die man bei verschieden langem Kochen einer gleichen Menge Ferrisulfat mit immer gleichen Mengen  $\text{H}_2\text{O}$  oder bei gleich langem Kochen mit verschieden grossen Mengen  $\text{H}_2\text{O}$  erhält, zeigen keine sprungweise, sondern nur eine stetige Aenderung in ihrer Zusammensetzung. Frisch gefälltes Thonerdehydrat vermag aus einer ziemlich konz. Lsg. von Ferrisulfat sowohl in der Kälte als in der Wärme alles Fe als Hydroxyd auszufallen (Schneider, B. 1890. 1350).

**Neutrales wasserfreies Kaliumferrisulfat**  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Fein gepulvertes Ferrocyankalium mit dem neunfachen Gewicht konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erh., liefert neben CO eine weisse Masse, die sich klar löst und darauf wieder in perlglänzenden Blättchen sich ausscheidet (Grimm und Ramdohr, A. 98. 127).

**Kaliumferrisulfat**, Kaliumeisenalaun  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 24\text{H}_2\text{O}$  kryst. in farblosen oder blassvioletten Octaëdern aus einer konz. Lsg., welche neben freier  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  enthält, nach längerem Stehen in der Kälte. — Heintz (A. 44. 271) mengt 10 Thle. gepulvertes  $\text{FeSO}_4$  mit 4 Thln.  $\text{KNO}_3$ , fügt allmählich 5 Thle.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu, erwärmt, bis keine rothen Dämpfe entweichen, und lässt die bei  $80^\circ$  hergestellte Lsg. des Rückstandes einige Zeit bei  $0^\circ$  stehen. Die Mutterlauge scheidet nach Ansäuern mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Einengen das weisse körnig-kryst. Doppelsalz  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  aus, das wieder bei  $80^\circ$  gelöst und auf  $0^\circ$  abgekühlt Eisenalaun liefert. Die Mutterlauge des Salzes mit  $3\text{H}_2\text{O}$  liefert nach weiterem Eindampfen  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$ . — Man fügt zu einer heissen Lsg. von aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bereitetem  $\text{Fe}_2\text{SO}_4$  die nöthige Menge  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und lässt kryst. — Man kocht eine ges. Lsg. von 2 MG.  $\text{FeSO}_4$  mit der zur Umwandlung in Ferrisulfat nöthigen Menge  $\text{HNO}_3$ , fügt 1 MG.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  in heiss ges. Lsg. hinzu und stellt zur Kryst. hin (Richter, Repert. 76. 361; Gmelin).

Wenig beständig, verwittert oberflächlich zu einem gelbweissen Pulver, schmilzt im Krystallwasser und verwandelt sich unter Verlust von  $\text{H}_2\text{O}$  in eine poröse, gelbweisse Masse. Zersetzt sich bei  $80^\circ$  zu  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und einem basischen Kaliumaluminiumsulfate  $5\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_6(\text{SO}_4)_7 \cdot (\text{OH})_4$ , welchem von Maus (P. A. 11. 78) die Zusammensetzung  $2\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_2$  gegeben wird (siehe weiter unten). Dasselbe Salz setzt sich als grüngelber, kryst. Niederschlag in geringer Menge ab, wenn man Eisenalaun in wenig heissem  $\text{H}_2\text{O}$  löst. Bei mehrtägigem Stehen verschwindet dieses Salz unter Abscheidung von Eisenalaun (Richter, N. Br. Arch. 23. 316; Scherer, P. A. 87. 73). In Folge der Bildung von Ferrisulfat ist die Lsg. des Eisenalauns in  $\text{H}_2\text{O}$  braun und wird auf Zusatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wieder farblos (Rose, P. A. 94. 459). 1 Thl. Eisenalaun löst sich in 5 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $12,5^\circ$  (Anthon, Repert. 76. 361).

Aus dem Eisenalaun wurden zahlreiche Doppelsalze von Kaliumsulfat mit basischem Ferrisulfat dargestellt, andere kommen in der Natur vor.

$2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Man setzt einer Kaliumeisenalaunlsg. nicht ganz so viel Kalilauge hinzu, als nöthig wäre, um einen eben bleibenden Niederschlag zu erzeugen, und lässt verdunsten. Sechsseitige, durchsichtige, gelbbraune Tafeln (Maus, P. 11. 78). Verliert unter Beibehaltung der Form das  $\text{H}_2\text{O}$

zwischen 200 und 300°. Lösl. in 6 Thln. kaltem  $H_2O$ , zersetzt sich, ausser wenn Eisenalaun zugegen, in das basische Ferrisulfat  $2Fe_2O_3 \cdot SO_3 + 6H_2O$  welches herausfällt, und in Eisenalaun, der gelöst bleibt (Maus). Marignac (A. Min. [5] 9. 11) gibt dem Salze die Zusammensetzung  $5K_2O \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 12SO_3 + 18H_2O$ , Scherer  $5K_2O \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 12SO_3 + 21H_2O$ .

$2K_2O \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 8SO_3 + 22H_2O = 2K_2SO_4 \cdot 3Fe_2(SO_4)_3(OH)_2 + 19H_2O$  ist nach Soubeiran der hellrothgelbe Niederschlag, welcher entsteht, wenn man zu einer ges. Lsg. von  $Fe_2(SO_4)_3$   $K_2CO_3$  hinzufügt, so lange sich der entstehende Niederschlag noch löst, und die braune, aber klare Lsg. mit viel Alk. versetzt. Löst sich in frischem, noch feuchtem Zustande in  $H_2O$ , während die einmal trocken gewordene Verbindung in  $H_2O$  unlösl. basisches Ferrisulfat hinterlässt (A. ch. 44. 329).

Eine im Lignit von Kaloforuk vorkommende, ockergelbe, in  $H_2O$  unlösl. Masse hat nach Rammelsberg (l. c.) die Zusammensetzung  $K_2O \cdot 4Fe_2O_3 \cdot 5SO_3 + 15H_2O = K_2SO_4 \cdot 4Fe_2(SO_4)(OH)_4 + 7H_2O$ , der Jarosit, Gelbeisenerz, Ockergelb ist  $K_2SO_4 \cdot 3Fe_2SO_4(OH)_4$  (Rammelsberg, P. A. 43. 132; vergl. Scherer, P. A. 45. 188 u. A.).

$8K_2O \cdot 6Fe_2O_3 \cdot 24SO_3 + 39H_2O = 8K_2SO_4 \cdot 4Fe_2(SO_4)_3 \cdot 2Fe_2(SO_4)_2(OH)_2 + 37H_2O$  oder  $8K_2SO_4 \cdot 5Fe(SO_4)_3 \cdot Fe_2SO_4(OH)_4$  u. s. w. wird aus konz. Eisenalaunlg. mit Alk. gefällt. Der Niederschlag verwandelt sich innerhalb 13 Tagen bei 18° in  $3K_2O \cdot 2Fe_2O_3 \cdot 8SO_3 + 9H_2O$  (Scherer).

Durch Füllen von konz. Eisenalaunlg. mit Alk. und 1 Minute langes Kochen entsteht  $5K_2O \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 12SO_3 + 12H_2O$  (Scherer).

**Ammoniumferrisulfat**, Ammoniumeisenalaun  $(NH_4)_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 + 24H_2O$  kryst. aus den gemischten Lsgn. der Komponenten in farblosen Octaëdern und Kombinationen dieser mit Hexaëdern (Forchhammer, Ann. Phil. 5. 406; Berzelius, Scherer's A. 7. 228; Mitscherlich) vom SG. 1,712 (Kopp), lösl. in 3 Thln.  $H_2O$  von 15°. Verliert bei 150° 23 Mol., bei 230° das ganze  $H_2O$  (Lupton, Soc. [2] 13. 201). Fügt man zur Lsg. der Verbindung so lange  $NH_3$ , als der entstehende Niederschlag sich noch löst, und lässt verdunsten, so kryst. das basische Doppelsalz  $5(NH_4)_2SO_4 \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 7SO_3 + 18H_2O$  (Marignac, A. Min. [5] 9. 14) oder  $2(NH_4)_2SO_4 \cdot Fe(SO_4)_2(OH)_2 + 5H_2O$  (Maus, P. A. 11. 79) in durchsichtigen, braunen, hexagonalen Prismen heraus. Lösl. in 2,4 Thln. kaltem  $H_2O$ ; verliert die Hälfte des  $H_2O$  bei 100° oder bei gewöhnlicher T. im trockenen Vakuum (Marignac, A. Min. [5] 9. 14).

**Basisches Natriumferrisulfat**  $Na_2SO_4 \cdot 4Fe_2SO_4(OH)_4 + 7H_2O$  findet sich im Alaunschiefer bei Modum in Norwegen als hellgelbe, tropfsteinartige Masse (Scherer, P. A. 45. 190).

**Magnesiumferrisulfat**  $Mg_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 + 24H_2O$  wie das nachfolgende analoge Cu-Salz. Ebenso

**Zinkferrisulfat**  $ZnSO_4 \cdot Fe(SO_4)_3 + 24H_2O$  (Bastick).

**Cupriferrisulfat**  $CuSO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 + 24H_2O$  scheidet sich bei Gegenwart von freier  $H_2SO_4$  aus den gemischten Lsgn. der Komponenten nach Eindampfen bis zur Krystallhaut in mikroskopischen, warzigen Kryst. (Bastick, Pharm. J. Trans. 13. 639).

**Aluminiumferrisulfat**. Eine isomorphe Mischung beider Sulfate  $Fe_2(Al_2)(SO_4)_3 + 15H_2O$  findet sich in gelblichweissen, kryst. Massen in Idria (Fehling).

**$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$**  wurde von Etard (C. r. 86. 1399) in Form mikroskopischer hexagonaler Täfelchen erhalten, indem er 2 MG.  $\text{FeSO}_4$  und 1 MG.  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  in möglichst wenig heissem  $\text{H}_2\text{O}$  löste, mit  $\text{HNO}_3$  oxydirte, einen grossen Ueberschuss von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zuzufügte, auf  $200^\circ$  erh. und die sich nun ausscheidende Verbindung mit Eisessig wusch. Bei Rothglut verwandelt es sich in  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , ein weisses, kryst., in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. Salz.

**Saures Manganoferrisulfat**  $2\text{MnSO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$ . Eine möglichst konz. Lsg. von  $\text{MnSO}_4$  und  $\text{FeSO}_4$  in entsprechendem Mengenverhältnisse wird mit  $\text{HNO}_3$  oxydirt und in kleinen Portionen eine Mischung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  zugefügt; bei  $160^\circ$  scheidet sich das Salz in hellgelben Krystallen, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , aus. Geht beim Erhitzen in das dunkelgelbe kryst. Salz  $2\text{MnSO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , über (Etard).

**Manganiferrisulfat**  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , tiefgrüner, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. Niederschlag, entsteht wie das vorhergehende Salz, nur bei höherer T. (Etard).

**Ferropyrosulfat**  $\text{FeS}_2\text{O}_7$ . 1 Vol. ges. Eisenvitriollsg. wird mit 9 Vol. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gemischt. Dem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ähnliche prismatische Kryst., zieht an der Luft  $\text{H}_2\text{O}$  an und geht in  $\text{FeSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  über. Bildet mit  $\text{H}_2\text{O}$  Eisenvitriol (Bolas, A. 172. 106).

**Ferrotetrathionat** entsteht durch Einwirkung eines Ferrisalzes, z. B.  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ , auf Ferrothiosulfat (siehe dieses III. S. 326) (Fordos und Gélis).

## Eisen und Stickstoff.

**Stickstoffeisen.** Nach Frémy (C. r. 52. 321), sowie Geuther und Briegleb (A. 123. 228) soll sich N, wenn auch schwierig, mit freiem Fe in der Glühhitze vereinigen. Nach Stahlschmidt bildet sich weder auf diese Weise, noch beim Glühen von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in einem Gemenge von N und H Stickstoffeisen (P. A. 125. 37). — Bei einer T., bei welcher  $\text{NH}_3$  eben zersetzt wird, wandelt sich glühender Eisendraht in  $\text{Fe}_2\text{N}$  mit 12,5% N um, welches bei höherer T. wieder zersetzt wird (Berthollet, Gilb. 30. 378, vergl. Stahlschmidt l. c. und Regnault, Cours de la Chim., 3 Édit., Paris 1851, 8. 47; Thénard, A. ch. 85. 61; Gilb. 46. 267; Savart, A. ch. 37. 326; P. A. 13. 172; Despretz, A. ch. 42. 122). — Rogstadius (J. pr. 86. 307) sah durch H reduziertes Fe bei heller Rothglut in  $\text{NH}_3$  nach 5 Stunden in  $\text{Fe}_3\text{N}_2$ , Frémy (C. r. 52. 321) kleine Fe-Cylinder in  $\text{NH}_3$  auf Rothglut erh. äusserlich in dieselbe Verbindung übergehen. Diese äussere Schicht war leicht zerreiblich. — Nach Buff (A. 83. 375) wird Eisendraht, indem er, in  $\text{NH}_3$  geglüht, um 6% an Gewicht zunimmt, kryst., spröde und weiss, das SG. sinkt von 7,416 auf 7,145. Nach Savart lässt sich so durch zweistündiges Erh. in  $\text{NH}_3$  dargestelltes Stickstoffeisen wie Stahl härten, gibt am Feuersteine Funken, verliert aber diese Eigenschaften nach weiterem neunstündigem Erh. — Regnault, Frémy, Rogstadius, Stahlschmidt erhielten Stickstoffeisen auch durch Erh. von  $\text{FeCl}_2$  in  $\text{NH}_3$ . So bei Weissglut dargestelltes Stickstoffeisen enthielt nach mehrstündiger Einwirkung des  $\text{NH}_3$  2,8%, bei einer T., die das Glas eben noch aushält, gewonnenes Pro-

dukt 6,35% N (Rogstadius). Stahlschmidt's bei der T., bei welcher Salmiak sublimiert und unter Anwendung von nur dünnen Schichten  $\text{FeCl}_2$  erhaltenes Stickstoffeisen entsprach der Formel  $\text{Fe}_2\text{N}$ ; es bildet graue, zerreibliche Blättchen. Intermediär entsteht bei der Bildung desselben Eisenchlöräurammoniak. Bei der Darstellung von Stickstoffeisen durch Erhitzen von  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  in  $\text{NH}_3$  (Stahlschmidt, Rogstadius, Buff) bildet sich vorerst  $\text{FeCl}_2$ . Durch Glühen von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in  $\text{NH}_3$  entsteht vorerst  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , welches dann unter gleichzeitiger Aufnahme von (ca. 8%) N weiter reduziert wird. — Elektrolytisch nach Böttger aus einer  $\text{NH}_4\text{Cl}$  enthaltenden Eisenlsg. niedergeschlagenes Fe enthält wechselnde Mengen Gas, darunter N. Es enthält wahrscheinlich Stickstoffeisen und Wasserstoffeisen, wofür auch seine Sprödigkeit und das sehr leicht eintretende Rosten spricht.

Stickstoffeisen ist magnetisch, grau oder weiss und spröde; SG. im Minimum 5,0. Es verbrennt, als Pulver in eine Flamme gestreut, unter lebhaftem Funkensprühen. Es fängt schon bei mässig hoher T. an sich zu zersetzen; vollständige Dissociation tritt erst bei sehr hoher T. ein. H reduziert es zu reinem Fe schon bei derselben T., bei der es sich bildet. Gibt, in  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf geglüht,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , rostet an feuchter Luft rascher als Fe, wird aber durch kochendes luftfreies  $\text{H}_2\text{O}$  nur schwierig unter Bildung kleiner Mengen von  $\text{NH}_3$  zersetzt. In nicht oxydierenden Mineralsäuren lösl. unter Bildung von H, N und kleinen Mengen der entsprechenden Ammoniumsalze (Despretz). Nach Stahlschmidt wird hierbei der ganze N-Gehalt in  $\text{NH}_4$ -Salz übergeführt.

**Basisches Ferrinitrit** soll nach Harstick (Ch. C. 1868. 927) im Eisenroste, eisenhaltiger Ackererde und eisenhaltigem Sande enthalten sein (?).

**Ferronitrat**  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  wird in Lsg. erhalten aus Ferrosulfat und  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , aus FeS und mit Kältemischung gekühlter  $\text{HNO}_3$  von geringerem SG. als 1,12 (Ordway, Sill. [2] 9. 30, Berzelius), durch Lösen von Fe in sehr verd., von  $\text{N}_2\text{O}_3$  und Cl freier  $\text{HNO}_3$  unterhalb  $50^\circ$ :  $8\text{Fe} + 20\text{HNO}_3 = 8\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  (Berzelius); enthält bei der letzten Darstellungsart die  $\text{HNO}_3$  weniger als 3 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$ , so entsteht anfangs  $\text{N}_2\text{O}$  mit wenig NO, späterhin von Gasen nur dieses (Pleischl, Schw. 38. 461), bei Anwendung verd. Säure hingegen entwickelt sich gar kein Gas. Die möglichst neutrale blassgrüne Lsg. liefert erst in der Kochhitze basisches Ferrinitrat (Berzelius, P. A. 27. 121). Je mehr freie Säure zugegen, um so leichter tritt Oxydation zu Ferrisalz ein. Zur Gewinnung des kryst. Salzes wird bei höchstens  $60^\circ$  konz. und dann der Winterkälte ausgesetzt. Die Kryst. sind von Mutterlauge durchfeuchtet haltbarer als ohne diese. Nach Ordway (Sill. [2] 40. 325) lösen sich 100 Thle. des Salzes

bei . . . . .	$0^\circ$	$25^\circ$	$50^\circ$
in Theilen $\text{H}_2\text{O}$ . . .	50	40,8	33,3
zu Lsg. vom SG. . . .	—	1,48	1,50

**Ferrinitrat** erhält man in Lsg. aus Fe und überschüssiger  $\text{HNO}_3$ , welche wegen sonst eintretender Passivität des Fe nicht ganz konz. sein, andererseits aber, um Bildung von Ferronitrat zu vermeiden, ein höheres SG. zeigen soll als 1,115 (Scheurer-Kestner A. ch. [3] 55. 330;

Ordway, Sill. [2] 40. 316; Heldt, J. pr. 90. 268). Säure von SG. 1,034 gibt nur Ferronitrat und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , solche vom SG. 1,115 nur Ferrinitrat und  $\text{NO}$ , Säure von dazwischen liegender Konz. ein Gemenge der genannten Produkte (Scheurer-Kestner). Die Art der letzteren hängt nach Ordway ab von der T., dem Mengenverhältnisse zwischen  $\text{Fe}$  und  $\text{HNO}_3$  und der Reinheit sowohl des  $\text{Fe}$  als auch der Säure. Ueber die Passivität des  $\text{Fe}$  gegen  $\text{HNO}_3$  siehe III. Seite 293.

Neutrales Ferrinitrat kryst. in Hexaëdern und in monoklinen Krystallen. Nach Ordway (J. 1865. 264) erhält man das hexaëdrische Salz, wenn die Lsg. nach  $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_6 + n(\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O})$  zusammengesetzt ist. Bei niedriger T. scheidet sich dann die Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_6 + 12\text{H}_2\text{O}$  in Würfeln aus. Enthält die Lsg. weniger  $\text{H}_2\text{O}$ , so erhält man überhaupt keine Kryst., enthält sie mehr, so schiessen ausser den Würfeln auch monokline Kryst. von der Zusammensetzung  $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_6 + 18\text{H}_2\text{O}$  an. Die monokline Form lässt sich in die hexaëdrische umwandeln, indem man zu den geschmolzenen Kryst. etwas mehr als 2 Mol.  $\text{HNO}_3$  hinzufügt und erkalten lässt, wobei die Luftfeuchtigkeit fernzuhalten ist, oder indem man die geschmolzenen Kryst. bis zu einem Gewichtsverluste von 14% erh. und mit mehr als 2 Mol.  $\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  versetzt. Werden geschmolzene hexaëdrische Kryst. mit 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  vermischt, so tritt Erwärmung ein und die Flüss. erstarrt in der Kälte zum Salze mit 18 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Ordway). Beide, fast farblose oder schwach lavendelblaue Salze lösen sich, indem offenbar Dissociation zu basischem Salze und freier  $\text{HNO}_3$  eintritt, in  $\text{H}_2\text{O}$  gelblichbraun; in kalter  $\text{HNO}_3$  sind sie unlösl., an der Luft zerfliesslich und besitzen ätzende Eigenschaft. Das Salz mit  $12\text{H}_2\text{O}$  schmilzt bei  $35^\circ$  (Hausmann, J. 1853. 361), das andere bei  $47,2^\circ$ . Letzteres siedet bei  $125^\circ$  und hat bei  $21^\circ$  SG. 1,6835. Scheurer-Kestner (J. 1862. 193) hat aus einer bei mässig hoher T. konz. Lsg. von Ferrinitrat in der Kälte Kryst. von  $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_6 + 2\text{H}_2\text{O}$  erhalten. Nach Ditte (B. 12. 2270) scheiden sich aus konz.  $\text{HNO}_3$  Kryst. von  $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_6 + 4\text{H}_2\text{O}$  in gelblichweissen Nadeln aus. Dass die braune Lsg. des Ferrinitrates basische Nitrate enthält, sieht man an der Aufhellung der Farbe auf Zusatz freier  $\text{HNO}_3$ , am Dunklerwerden der Lsgn., wenn man sie erwärmt, und am Verhalten derselben im Dialysator: es diffundirt  $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_6$  und  $\text{HNO}_3$ , während basisches Nitrat zurückbleibt. Ueber kryst. Ferrinitrate siehe auch Wildenstein (J. pr. 84. 243), Frey (Kastn. Arch. 14. 156), Schönbein (P. A. 39. 141). Gegen Thonerde verhält sich eine Lsg. von Ferrinitrat gerade so wie eine Eisenchloridlsg. (siehe III. Seite 314).

**Basische Ferrinitrate.** Braune, in Wasser entweder gar nicht oder nur theilweise lösl. basische Nitrate entstehen: beim Kochen verd., möglichst neutraler Lsgn. von Ferrinitrat, ferner bei Behandlung von Eisenhydroxyd mit weniger  $\text{HNO}_3$  als zur Lsg. nothwendig, beim Kochen einer Lsg. des neutralen Salzes mit Eisenhydroxyd, oder einer Lsg. eines lösl. Ferrinitrates, durch Zusatz einer unzureichenden Menge  $\text{KOH}$  oder einer anderen starken Base zur Ferrinitratlsg., durch vorsichtiges Erhitzen des trockenen Ferrinitrats und durch Behandlung von überschüssigem  $\text{Fe}$  mit  $\text{HNO}_3$ . Das aus kochender Lsg. von säurefreiem  $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_6$  herausfallende basische Salz  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$  bildet, bei  $100^\circ$  getrocknet, amorphe, schwarze, glänzende Schuppen, zer-

rieben ein hellgelbes Pulver, unlösl. in  $\text{HNO}_3$ , sehr lösl. in  $\text{HCl}$ , verliert bei  $130^\circ$   $\text{HNO}_3$ .

Durch Kochen einer Lsg. des basischen Nitrats  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_5$  erhält man das ähnliche  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  und aus der kochenden Lsg. von  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$  das unlösl. Salz  $4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$  (Scheurer-Kestner). Die Zusammensetzung dieser Salze ist von der Dauer des Kochens unabhängig. Ein aus überschüssigem Fe und  $\text{HNO}_3$  erhaltenes Salz, rostfarbig, in  $\text{H}_2\text{O}$  und in  $\text{HNO}_3$  unlösl., fand Hausmann (A. 89. 109) nach  $8\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 + 12\text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt.

Ein lösl. basisches Ferrinitrat wird erhalten durch Kochen der verd. Lsg. des neutralen Salzes, wodurch die ursprünglich braune Färbung in Blutroth übergeht, und Zusatz von  $\text{HNO}_3$ . Hierbei wird ein ockergelbes Salz gefällt, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  zur blutrothen Flüss., die abgedampft und erkaltet zu einer schwarzbraunen Gallerte erstarrt (Schönbein), nach Hausmann  $8\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$  (bei  $100^\circ$  getrocknet). Lösl. basische Nitrate, welche für je  $1\text{N}_2\text{O}_5$  2, 3, 16, 15, 18 und 24  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  enthalten, entstehen (Ordway, Sill. [2] 9. 30; Ch. C. 1850. 281) beim Zusammenbringen der berechneten Mengen frisch gefällten Eisenhydroxyds mit kryst. neutralem Salze in Form brauner Flüss., welche ohne äussere Veränderung verd. oder erh. werden können und beim freiwilligen Verdunsten die festen Verbindungen als rothbraune in  $\text{H}_2\text{O}$  vollkommen lösl. Rückstände hinterlassen. Jene so erhaltenen ursprünglichen Lsgn., die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  im Verhältnisse 3 : 1 enthalten, werden durch Alkalisulfate vollständig, durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$  gar nicht gefällt; ist das Verhältniss 6 : 1, so tritt Fällung ein durch:  $\text{KJ}$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ , Baryumacetat, Zinkacetat und zwar sofort und vollständig. Allmähliche Fällung bewirken die Nitrate des  $\text{NH}_4$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Pb}$ . Sie werden nicht gefällt durch Bleiacetat, Kupferacetat,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ , Alk. Das Salz mit  $12\text{Fe}_2\text{O}_3 : 3\text{N}_2\text{O}_5$  ist nicht zerfliesslich und verliert beim Glühen 30 % an Gewicht. Die Lsgn. mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : 2\text{N}_2\text{O}_5$  hinterlassen, bei höchstens  $40^\circ$  verdampft, schwarze, amorphe, in  $\text{H}_2\text{O}$  und in Alk. zwar langsam, aber in jedem Verhältniss, in  $\text{HNO}_3$  nur unter langsamer Umwandlung in neutrales Nitrat lösl. Rückstände (Scheurer-Kestner, A. ch. [3] 55. 330). Der ockerfarbige Niederschlag, den eine wenig freie Säure enthaltende Ferrinitratlsg. nahe bei Siedhitze liefert, der in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., durch  $\text{HNO}_3$  fällbar ist und beim Abdampfen zu einer schwarzbraunen Gallerte gerinnt, ist nach Hausmann  $36\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 48\text{H}_2\text{O}$ . Eine Lsg. mit  $5\text{Fe}_2\text{O}_3 : 2\text{N}_2\text{O}_5$  erhielt Scheurer-Kestner durch 25tägige Dialyse von  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_5$  enthaltenden Lsgn. (A. ch. [3] 65. 115).

**Nitrosylchlorid-Eisenchlorid**  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{NOCl}$ . Dunkle kryst. Krusten, bei Luftabschluss unzersetzt flüchtig, sehr leicht schmelzbar, an der Luft sehr zerfliesslich, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  unter Entwicklung von  $\text{NO}$ . Entsteht beim Erhitzen von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  in dem aus Königswasser beim Erwärmen entweichenden, mit  $\text{CaCl}_2$  getrockneten Gase (Weber, P. A. 118. 477).

**Eisenchlorür-Ammoniak**  $\text{Fe}_2\text{Cl}_4 \cdot 12\text{NH}_3$ .  $\text{NH}_3$  wird bei gewöhnlicher T. über  $\text{Fe}_2\text{Cl}_4$  geleitet, welches dabei zu einem weissen Pulver zerfällt. Durch Schmelzen bei gelinder Wärme geht es in einen kryst. Körper.  $3\text{Fe}_2\text{Cl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ , über (Rogstadius, J. pr. 86. 310). Diese

Verbindungen liefern beim Zusammentreffen mit  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  (Faraday).

**Eisenchlorid-Ammoniak**  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{NH}_3$  entsteht aus den Komponenten bei gewöhnlicher T.  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  ändert dabei sein Aussehen nicht. Sublimirt beim Erhitzen theils unzersetzt, theils zersetzt es sich zu  $\text{FeCl}_3$ . Zerfliesst an der Luft, löst sich in  $\text{H}_2\text{O}$  unter Erwärmung, bei grösseren Mengen unter Zischen, zu einer dunkelrothen, ohne Zweifel  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und basisches Eisenchlorid enthaltenden Flüss. (Rose, P. A. 24. 302). Nach Rogstadius (J. pr. 86. 307) wirken  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{NH}_3$  bei gewöhnlicher T. nicht, bei gelindem Erwärmen unter Bildung von Ferrochlorid-Ammoniak auf einander.

**Eisentetranitrososulfosäure** könnte man im Sinne der von Michaelis (Lehrb. Braunschweig 1889. IV. 728) gebrauchten Nomenklatur jene leicht zersetzliche und darum nicht analysirte Säure nennen, welche

Pavel (B. 1882. 2600) aus den wässerigen Lsgn. ihrer Salze  $\text{Fe}_2(\text{NO})_4(\text{SM})_2$  durch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als braungelben, amorphen, nicht in  $\text{H}_2\text{O}$ , leichter in Ae. als in Alk., sehr leicht in  $\text{CS}_2$  lösl. Niederschlag, immer verunreinigt mit ihrem Eisensalze und mit **Eisenheptanitrososulfosäure**  $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{H}$ , erhalten hat. Behufs Darstellung der Alkalisalze der Eisentetranitrososulfosäure kocht man die Lsg. des entsprechenden Salzes der Heptanitrososäure mit Alkalilauge und verdunstet das rothgelbe Filtrat neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Kalk im Vakuum:  $2\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{M} + 4\text{MOH} = 3\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{S}_2\text{M}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Die Alkalisalze der Eisenheptanitrososulfosäure entstehen, wenn man auf die gemischten Lsgn. eines Alkalinitrits und Alkalisulfids in der Wärme ein Ferrosalz einwirken lässt:  $19\text{FeSO}_4 + 14\text{MNO}_2 + 13\text{M}_2\text{S} = 2\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{M} + 12\text{M}_2\text{SO}_4 + 7\text{M}_2\text{SO}_3 + 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 5\text{FeO} + 7\text{S}$ , oder beim Durchleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  durch die Lsg. eines Nitroprussidsalzes, wobei auch  $\text{HCN}$ , S, Berlinergrün  $[\text{Fe}_3(\text{CN})_6]$  und Berlinerblau gebildet werden, und schliesslichem Aufkochen. Umgekehrt werden die Salze der Heptanitrososäure schon in der Kälte durch  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  in Nitroprussidsalze übergeführt.

Die freie Säure der Tetrareihe giebt langsam in der Kälte, rasch beim Kochen  $\text{H}_2\text{S}$ , N,  $\text{N}_2\text{O}$  und Heptanitrososäure. Die Salze der Tetrareihe zersetzen sich beim Erhitzen an der Luft explosionsartig unter Bildung von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , Alkalisulfat und Alkalihyposulfit. Nach vorsichtigem Erh. bis gerade zur Zersetzungstemperatur findet sich unter den entstandenen Produkten das Doppelsulfid  $2\text{FeS} \cdot \text{M}_2\text{S}$ . Kaliumpermanganat oxydirt zu Alkalisulfat, Alkalinitrit, freiem Alkali und Eisenoxyd. An der Luft überziehen sich die Salze dieser Reihe mit S und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  unter schwacher Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$ . Die Lsg. reagirt dann alkalisch und enthält neben Alkalihyposulfit und Alkalinitrit das Salz der Heptanitrososäure. In alkalischer Lsg. halten sich die Salze lange unzersetzt, und selbst wenn man  $\text{CO}_2$  durch diese Lsg. leitet, erfolgt die Umwandlung in das Salz der Heptareihe nur langsam und ohne Abscheidung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Auch eine neutral reagirende Lsg. des frisch bereiteten Salzes setzt beim Einleiten von  $\text{CO}_2$ , durch welches viel rascher wie durch blosses Stehen an der Luft eine vollständige Umwandlung in das Heptanitrososulfid erfolgt, nur wenig  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ab. Rothess Blutlaugensalz, welches die Salze der Heptanitrososulfosäure nicht an-

greift, zersetzt bei gleichzeitiger Einwirkung von  $\text{CO}_2$  die Salze der Tetrasäure unter stürmischer Entwicklung von  $\text{NO}$ . Bildung von grossen Mengen von Ferrocyankalium, etwas Alkalinitrit, S und Berlinerblau. Die Salze der Eisentetranitrososulfosäure lösen sich in  $\text{H}_2\text{O}$  und auch in Alk. bis auf das Thalliumsalz, welches in beiden Flüss. unlösl. ist. Das Eisensalz löst sich, wenn auch schwierig, in Ae. Da der Aethylester der Säure leicht Aethylsulfid oder dessen Umwandlungsprodukte liefert, so müssen die Aethylgruppen und folglich auch die Metallatome der Salze direkt an S gebunden angenommen werden. Aus alledem leitet Pavel für die Salze der Tetranitrosoreihe die Konstitutionsformel  $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S} \cdot \text{Fe}(\text{NO})_2 \cdot \text{M}_2\text{S}$  ab und hält diese Verbindungen für analog mit den Nitroprussidsalzen, insofern in diesen die Atomgruppe  $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CN})_2$  anzunehmen ist, wie in jenen  $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}$ . Nach Michaelis (l. c.) ist die Konstitution durch  $\text{Fe}_2(\text{NO})_4(\text{SK})_2$  auszu drücken.

Die freie Eisenheptanitrososulfosäure  $\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{H}$  wird neben ihrem Eisensalze durch Zusatz von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu Lsg. eines ihrer Alkalisalze als amorpher, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. Niederschlag, lösl. in  $\text{CS}_2$  und in Chloroform mit braunrother Farbe, erhalten.

Die gut kryst. Salze der Eisenheptanitrososulfosäure sind aus  $\text{H}_2\text{O}$  umkryst., in reiner, keine sauren Dämpfe enthaltender Luft und diffusem Lichte ausgesetzt, ziemlich beständig; Alk. und namentlich Ae wirken auch in der Kälte merklich zersetzend ein. Das Ammoniumsalz ist schwerer lösl. als das Kaliumsalz, das Rubidiumsals schwerer als das Ammoniumsalz und das Cäsiumsalz, das beständigste dieser Reihe, ist in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., auch in Alk. und Ae. weniger lösl. als die anderen Salze. Beim Erh. an der Luft entweichen unter Erglühen  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}$ , mitunter  $\text{SO}_2$ , immer Dämpfe von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , während im Rückstande Schwefeleisen verbleibt, welches sich mitunter in metallisch glänzenden, schwach magnetischen Flittern an die Wände ansetzt,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und Alkalisulfat. Bei Ausschluss der Luft, etwa in einer Atmosphäre von  $\text{CO}_2$ , entsteht kein  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , was darauf hindeutet, dass die bei Zutritt der Luft aus dem  $\text{NO}$  entstehende salpetrige Säure die Ursache der Ammoniakbildung sei (?). Nach spontaner Zersetzung der wässerigen Lsgn. der Salze findet sich anfangs, neben theilweise kryst.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Schwefeleisen und monokliner S, aber kein  $\text{NH}_3$  und keine Sulfate. Erst nach und nach treten die Sulfate von Alkali und des Fe in grösserer Menge auf. Wenn man die eiskalte konz. Lsg. eines Alkalisalzes der Eisenheptanitrososulfosäure mit eiskalter konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Ueberschusse versetzt, fällt, indem gleichzeitig ein Theil der Verbindung gänzlich zerstört wird, das kryst. Eisensalz  $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]_2\text{Fe}$ , heraus, welches leicht in die freie Säure übergeht. Bei stärkerem Erhitzen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tritt vollständige Zersetzung in  $\text{NO}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , S,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  und Alkalisulfat ein.  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  zersetzt die Salze schon in der Kälte. In der Wärme entstehen  $\text{NO}$  und  $\text{N}$ ,  $\text{FeSO}_4$ , Alkalisulfat,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Aehnlich wirkt  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Chlorwasser veranlasst bei anhaltendem gelindem Erwärmen die Bildung von Nitraten. Chloriden und Sulfaten, Jod die Bildung von Eisenjodürjodid, Jodiden und Sulfaten der Alkalimetalle,  $\text{NO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeS}$  und S. Mit Natronkalk erh. bilden die Salze  $\text{NH}_3$ , mit konz. Lsg. von  $\text{K}_2\text{S}$   $\text{NH}_3$  und oft fast ausschliesslich das unlösl.



**Doppelsulfid**  $\text{Fe}_2\text{S}_2 \cdot \text{FeS} \cdot \text{K}_2\text{S}$ . Pavel drückt die Zusammensetzung der Salze der Eisenheptanitrososulfosäure durch die Formel  $\text{Fe}_8(\text{NO}_{14})\text{S}_6\text{K}_2$  aus, Michaelis durch  $\text{S} < \frac{\text{Fe}_2(\text{NO})_5\text{SK}}{\text{Fe}_2(\text{NO})_4} > \text{S}$ . Pavel selbst hatte in seinen vorhergehenden Untersuchungen (B. 1879. 1407 und 1449) die Zusammensetzung der besprochenen Salze unrichtig ermittelt. Die Verbindungen wurden von Roussin (C. r. 46. 224; A. ch. [3] 52. 285; J. 1860. 190) entdeckt und später von Pórczinsky (A. 125. 302), Rosenberg (B. 1870. 312; 1879. 1715) und Demel (A. W. 2. Abth. 78. 660; B. 1879. 461) untersucht. Roussin übersah, dass die hier als Salze der Eisenheptanitrososulfosäure bezeichneten Salze ausser Fe noch ein anderes Metall bezw.  $\text{NH}_4$  enthalten und arbeitete, ohne es zu wissen, bald mit dem Kaliumsalze, bald mit einem Gemische von diesem und vom Ammoniumsalze. Er bezeichnete diese auch mit den Zersetzungsprodukten des ursprünglichen Salzes verunreinigte Substanz als **Eisenbinitrosulfuret**  $[\text{Fe}_3\text{S}_5(\text{NO})_4\text{H}_2]$ . Pórczinsky, der seine Verbindung, „nitroschwefelsaures Schwefeleisen“, aus der mit NO ges. Lsg. von  $\text{FeSO}_4$  und NaSH darstellte, hatte ein S-reicheres und zersetztes Natriumsalz in Händen. Seine Formel  $\text{Fe}_2\text{S}_3(\text{NO})_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  ist daher ebensowenig gerechtfertigt als die von Rosenberg  $\text{Fe}_6\text{S}_3(\text{NO}_2)_{10} + 4\text{H}_2\text{O}$  und Demel  $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_2)_2$ , welch' letztere die Salze nach der mangelhaften Vorschrift von Roussin darstellten.

Löw's (Ch. C. 1865. 948) **Eisennitrososulfokarbonat**, welches aus  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$  und Natriumsulfokarbonat entstehen soll, ist nach Pavel ebenso wie Löw's vermeintliches **Eisennitrososulfantimoniat**, welches aus  $\text{FeSO}_4$ , Schlipfeschem Salze und  $\text{NaNO}_2$  entstehen soll, mit eisenheptanitrososulfosaurem Natrium identisch.

**Ferroeisenheptanitrososulfonat**  $[\text{Fe}_7(\text{NO})_7\text{S}_3]_2\text{Fe}$  (Pavel, B. 1879. 1949; 1882. 2600) entsteht aus dem Ba-Salze und  $\text{FeSO}_4$ , durch Erwärmen der Lsgn. anderer Salze mit einem kleinen Ueberschusse an  $\text{FeSO}_4$ , befindet sich unter den Reaktionsprodukten der anderen Salze und kalter konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Löst sich leicht in  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk. und Ae., zersetzt sich schon bei  $55^\circ$ .

**Kaliumeisenheptanitrososulfonat**  $\text{Fe}_7(\text{NO})_7\text{S}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$  (Michaelis) oder  $\text{Fe}_8(\text{NO})_{14}\text{S}_6\text{K}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (Pavel, B. 1882. 2600). Zu einer eben siedenden Lsg. von 35 g reinen  $\text{NaNO}_2$  in 400 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  fügt man eine Lsg. von 400 ccm  $\text{K}_2\text{S}$ , bereitet aus 44 g KOH hinzu, erh. zum beginnenden Kochen, lässt eine mit einem Tropfen verd. Lsg. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerte Lsg. von 159 g  $\text{FeSO}_4$  in 1200 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  in dünnem Strahle und unter stetem Schütteln zufließen, setzt die Mischung ins heisse Wasserbad und erh. unter öfterem Schütteln bis man an den Wänden des Kolbens einen schmutzig grünen, aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , FeO und S bestehenden Niederschlag sich absetzen sieht. filtr., setzt zum Filtr. verd. Lsg. von KOH und lässt 48 Stunden stehen. Die kryst. Ausscheidung wird bei  $70^\circ$  aus  $\text{H}_2\text{O}$  unter jedesmaligem Zusatz von KOH zweimal umkryst. Ausbeute 30 g. Schwarze, diamantglänzende, monokl. Krystalle, nicht sehr llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ ; ziemlich lösl. in Alk. und in Ae. Verhält sich sonst wie die Salze seiner Reihe (siehe III. S. 342).

**Kaliumeisentetranitrososulfonat**  $\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{S}_2\text{K}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , entsteht aus dem vorhergehenden Salze durch Kochen mit Kalilauge und scheidet sich aus der dunkelrothgelben Lsg. in schwarzrothen, anscheinend mono-

klinen Kryst. aus, gibt ein rothbraunes Pulver, lösl. in  $H_2O$  und in Alk., unlösl. in Ae., in Lsg. neutral reagirend, aus (Pavel l. c.). Näheres über sein Verhalten siehe III. S. 341 und 342.

Roussin, Porczinsky, Rosenberg ertheilen dem Salze andere, aber unrichtige Formeln. Es wurde früher als **Stickstoffeisenkalium** bezeichnet.

**Natriumeisenheptanitrososulfonat**  $Fe_4(NO)_7S_3Na + 2H_2O$  (Michaelis),  $Fe_8(NO)_{14}S_6Na_2 + 4H_2O$  (Pavel, B. 1882. 2600) wird analog dem K-Salze (III. S. 343) dargestellt; ist in  $H_2O$  leichter lösl. und noch zersetzlicher als dieses. Seine Zusammensetzung ist von Roussin, Porczinsky, Rosenberg, Demel (III. S. 343) unrichtig ermittelt worden. Ueber seine Zersetzungen siehe III. S. 342.

**Natriumeisentetranitrososulfonat**  $Fe_2NO_4S_3Na_2 + 8H_2O$ , früher als **Stickoxydschwefeleisennatrium** bezeichnet, wird analog dem K-Salze gewonnen (III. S. 343; Pavel, B. 1879. 1940; 1882. 2600). Schwarzrothe, monokline Krystalle. Zersetzungen und sonstiges Verhalten siehe III. S. 341 und 342.

**Ammoniumeisenheptanitrososulfonat**  $Fe_8(NO)_7S_3NH_4 + HO_2$  (Michaelis) oder  $Fe_8(NO)_{14}S_6(NH_4)_2 + 2H_2O$  (Pavel, B. 1879. 1949; 1882. 2600) wird aus dem Na-Salze durch Fällung mit Ammoniumkarbonat erhalten. Ist gemengt mit dem Na- und K-Salze, in dem nach Roussin, Rosenberg, Demel (siehe III. S. 343) dargestellten „Stickoxydschwefeleisen“ enthalten. Es unterscheidet sich vom K-Salze nur durch seine geringere Löslichkeit. Siehe auch III. S. 342 und 343.

**Calciumeisenheptanitrososulfonat** (Pavel, B. 1882. 2600; 1879. 1949). Aus dem Ammoniumsalze und  $Ca(OH)_2$ , siehe auch III. S. 342.

**Baryumeisenheptanitrososulfonat** (Pavel, B. 1882. 2600; 1879. 1949), analog dem Ca-Salze dargestellt, siehe auch III. S. 342.

**Magnesiumeisenheptanitrososulfonat** (Pavel, B. 1882. 2600; 1879. 1949), analog dem Ca-Salze dargestellt, siehe auch III. S. 342.

**Bleieisenheptanitrososulfonat** (Pavel, B. 1882. 2600), siehe auch III. S. 342.

## Eisen und Phosphor.

**Phosphoreisen.** Die Gegenwart von Phosphoreisen in aus Sumpferz gewonnenem kaltbrüchigem Roheisen wurde, wenn sie auch die diesbezüglichen Beobachtungen unrichtig deuteten, von Bergmann (Opusc. phys. 1783. 3. 109) und etwas früher von Meyer in Stettin (Schriften d. Berl. Ges. naturf. Fr. 1781 2. 334) nachgewiesen. Sie beobachteten die Bildung einer weissen, erdigen Substanz — Ferriphosphat — beim Stehen einer Lsg. solchen Roheisens in  $H_2SO_4$  an der Luft und erhielten durch Reduktion mittelst Kohle daraus ein Metall von etwas anderen Eigenschaften als sie das Fe besitzt. Bergmann sah es als ein neues Metall — Siderum — an. Meyer war anfangs derselben Ansicht — er nannte den metallischen Körper Hydrosiderum —, erkannte aber bald, dass in der erdigen Substanz Fe mit Phosphorsäuregehalt vorliege, und bald darauf wurde von Klaproth und Scheele gezeigt, dass sie bei Reduktion Phosphoreisen liefere.

Nach Freese (P. A. 132. 225) gibt es nur drei Verbindungen

des Fe mit P:  $\text{Fe}_3\text{P}_4$ ,  $\text{FeP}$  und  $\text{Fe}_2\text{P}$ , während Struve's durch Glühen von Ferriphosphat in H gewonnenes (J. 1860. 67)  $\text{Fe}_4\text{P}_3$ , Hvoslef's aus diesem  $\text{Fe}_4\text{P}_3$  durch Schmelzen unter Borax (A. 100. 99) erhaltenes  $\text{Fe}_3\text{P}$ , Percy's (Metallurgie, deutsch von Wedding 1864. 2. 78)  $\text{Fe}_6\text{P}$  und Hatchett's (Gmelin 1844. 3. 209) Eisenphosphoret, sowie Boblique's  $\text{Fe}_4\text{P}$  (C. r. 74. 1427) nicht existiren.

**$\text{Fe}_2\text{P}$ .** Man glüht nach Berzelius 1 Thl. Ferrophosphat mit 0,25 Thln. Kienruss unter einer Kochsalzdecke bis zum vollständigen Schmelzen, nach Freese  $3\frac{1}{2}$  Thle. trockenes Ferriphosphat mit 1 Thl. Kienruss unter NaCl und zieht die Schmelze mit HCl aus. Diese Verbindung ist in P-haltigem Roheisen enthalten und, wenn in grösserer Menge, die Ursache der Kaltbrüchigkeit desselben. Es entsteht jedesmal wenn Fe und Phosphate enthaltende Materialien mit Kohle geglüht werden. Vergl. Pelletier (Cr. A. 1796. 2. 148), Berthier (A. ch. 33. 180), Struve (J. 1860. 77), Percy (Wurtz, Dictionn. 1. 1417), Boblique (Bl. [2] 5. 247). Hellgrau, metallisch, SG. 5,74, sehr schwer, wenn überhaupt, schmelzbar, verbrennt beim Glühen an der Luft vollständig zu basischem Ferriphosphat,  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ . Löst sich in Königswasser und in  $\text{HNO}_3$ , indem alles P in  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , in verd. HCl und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , indem ein Theil des P in Phosphorwasserstoff — nach Struve 0,5 des P —, der andere in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  übergeführt wird. Mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht, leichter in der Wärme — neben  $\text{SO}_2$  und Eisensulfat — aus dem P nur  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oder  $\text{HPO}_3$  (Freese).

**$\text{FeP}$**  =  $(\text{Fe}_2)^{\text{VI}}\text{P}_2$  entsteht durch Erhitzen von Eisenpulver in P-Dampf, der mittelst H übergeleitet wird, unter Feuererscheinung (Schrötter, A. W. 1849. 301; Hvoslef, A. 100. 99); Freese und Rose (P. A. 24. 301) behandeln  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  mit  $\text{PH}_3$ ; dabei tritt freiwillige Erwärmung ein; die Reaktion wird, durch Erwärmung zu Ende geführt. Freese erhält die Verbindung auch durch Erhitzen von  $\text{FeS}$  in  $\text{PH}_3$ . Bläulichgraues Pulver, SG. 5,21, wenn aus  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  gewonnen, schwarz, nicht magnetisch, an der Luft unveränderlich, verliert in CO geglüht 4,31% P, in H,  $\text{CO}_2$  oder N geglüht, unverändert, verbrennt an der Luft mit Phosphorflamme ohne Rauch zu Ferroferriphosphat. Gibt mit  $\text{HNO}_3$  Ferriphosphat, ebenso mit Königswasser, löst sich sehr langsam in heisser HCl, indem 0,375 des P in  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , der Rest in  $\text{PH}_3$  übergeführt wird (Freese, widersprechende Angaben bei Struve). Wird von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sehr langsam unter geringer Bildung von  $\text{PH}_3$  und hauptsächlich von  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , von heisser konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rascher angegriffen, indem einerseits  $\text{SO}_2$ , andererseits  $\text{HPO}_3$  gebildet werden (Freese).

**$\text{Fe}_3\text{P}_4$**  entsteht aus durch H reduzierten Fe beim Erhitzen in  $\text{PH}_3$  (Freese), in gleicher Weise aus  $\text{FeS}_2$  oder  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ :  $3\text{FeS}_2 + 4\text{PH}_3 = \text{Fe}_3\text{P}_4 + 6\text{H}_2\text{S}$  (Rose, P. A. 6. 212),  $3\text{Fe}_3\text{S}_4 + 32\text{PH}_3 = 8\text{Fe}_3\text{P}_4 + 27\text{H}_2\text{S} + 21\text{H}_2$  (Freese); oder ebenso aus  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem, nicht geschmolzenem  $\text{Fe}_2\text{Cl}_4$ :  $3\text{Fe}_2\text{Cl}_4 + 8\text{PH}_3 = \text{Fe}_3\text{P}_4 + 12\text{HCl} + 6\text{H}_2$  (Rose, Freese). Nicht magnetisches, dunkelbläulichgraues Pulver, an der Luft bei gewöhnlicher T. unveränderlich, vom SG. 5,04 (Freese), nicht oder kaum schmelzbar. Verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit weissem Rauche zu  $\text{P}_2\text{O}_5$  und Ferroferriphosphat. Ändert seine Zusammensetzung nicht beim Glühen in  $\text{CO}_2$ , verwandelt sich, in H geglüht, in  $\text{FeP}$ , auch in CO in ein P-ärmeres Produkt. Ziemlich lösl. in Königswasser,

sehr langsam in  $\text{HNO}_3$  zu Ferriphosphat, sehr langsam in kochender, starker  $\text{HCl}$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , indem 0,175 des P in  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , der Rest in  $\text{H}_3\text{P}$  übergeführt wird. Kochende konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst leicht unter Entwicklung von  $\text{SO}_2$  und Bildung von Ferrophosphat (Rose, Freese).

**Ferrohypophosphit**  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Aus  $\text{FeSO}_4$  und  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  (Wurtz, A. ch. [3] 16. 196) oder durch Lösen von Fe in wässriger  $\text{H}_3\text{PO}_2$  bei Luftabschluss, wobei sich H entwickelt, und Abdampfen im Vakuum (Rose, P. A. 12. 294). Grosse grüne Octaëder, im trockenen Vakuum verwitternd, feucht sehr oxydabel.

**Ferrihypophosphit** entsteht beim Lösen von frischgefälltem Eisenhydroxyd in kalter wässriger  $\text{H}_3\text{PO}_2$ , was schwer von statten geht. Weisses, auch in der freien Säure schwer lösl. Pulver, das beim Erhitzen  $\text{PH}_3$  liefert. Heisse Lsg. von  $\text{H}_3\text{PO}_2$  wandelt das Eisenhydroxyd in Ferrophosphit und Ferriphosphat um (Rose).

**Ferrophosphit**, weisser, nach Auswaschen mit kochendem  $\text{H}_2\text{O}$  etwas grünlicher Niederschlag, liefert trocken in einer Retorte erh. unter Feuererscheinung reinen H und einen wesentlich aus Ferropyrrophosphat bestehenden Rückstand. Entsteht durch Fällung einer Lsg. von  $\text{FeSO}_4$  mit Ammoniumphosphit (einer ammoniakalischen Lsg. von  $\text{PCl}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$ ) (Rose, P. A. 9. 35).

**Ferriphosphit**  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$  (Rammelsberg, P. A. 132. 491) entsteht wie das vorhergehende Salz, jedoch aus  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ . Weisser im Ueberschusse von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  lösl. Niederschlag, nach dem Trocknen gelblich. Gibt beim Erhitzen unter Erglimmen P enthaltenden H und einen weissen Rückstand, der nach Rammelsberg neben viel Ferripyrophosphat Ferrophosphat enthält (Rose, P. A. 9. 35).

**Tertiäres Ferroorthophosphat**  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  findet sich natürlich, theilweise zu Ferroferriorthophosphat oxydirt, als Vivianit in monoklinen Krystallen, mit Kobaltblüthe isomorph, vom SG. 2,58, indigblau, perlglänzend. Künstlich durch Fällung von  $\text{FeSO}_4$  mit überschüssigem  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  bei Luftabschluss und achttägige Digestion bei 60 bis 80° erhalten, fast farblose, an der Luft sich rasch bläuende Kryställchen (Debray, C. r. 59. 40). Vivianit bildet sich ferner: bei der Elektrolyse einer Lsg. von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  mit einer Eisenplatte als +Elektrode (Becquerel, A. ch. 54. 149) und bei längerer Berührung von Fe mit Phosphaten bei Luftausschluss (Schlossberger, A. 52. 382) und in Gegenwart organischer Substanzen. Liefert beim Erhitzen mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf 250°  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$  in tiefgrünen Krystallkörnern (Debray, A. ch. [3] 61. 437. Nach Pierce ist das Triferrophosphat weiss und in reinem  $\text{H}_2\text{O}$  fast unlösl. Hingegen löst sich 1 Thl. des Salzes in 1000 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ , wenn dieses mehr als 1 Vol.  $\text{CO}_2$  enthält. Wässriges  $\text{NH}_3$  und Ammoniumacetat lösen geringe Mengen davon auf. In Folge der Umwandlung in Ferroferriphosphat färbt es sich an der Luft rasch graublau (Ferrum phosphoricum oxydulatum der Pharmakopoen).

**Sekundäres Ferrophosphat**  $\text{FeHPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  entsteht nach Debray durch Kochen von Fe mit wässriger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oder von  $\text{FeSO}_4$  mit einer Lsg. von in der Kälte bereitetem Magnesiumphosphat (A. ch. [3] 61.

437) in Form kleiner, vollständig farbloser Krystallnadeln. Erlenmeyer und Heinrich (A. 194. 176) halten jedoch Debray's Salz für mit Ferrosalzlsg. verunreinigtes tertiäres Ferriphosphat, da sich eine Lsg. von Fe in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ausserordentlich leicht an der Luft oxydirt. Sie erhielten durch Lösen von Fe in wässriger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  von 48% Säuregehalt, Eindampfen und Waschen des Rückstandes mit Ae., immer bei sorgsamem Ausschluss der Luft, und schliessliches Trocknen im H-Strome ein

**primäres Ferrophosphat**  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  als weisses Krystallmehl, das an der Luft sehr leicht O aufnimmt und sich in ein basisches Ferriphosphat  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 + 8\text{H}_2\text{O}$  von rosenrother Farbe umwandelt. Diesem

wird die Strukturformel 
$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{PO}_4 \diagdown \\ \text{HPO}_4 \diagup \end{array} \text{Fe} - \text{Fe} \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \\ \text{H}_2\text{PO}_4 \\ \diagdown \text{H}_2\text{PO}_4 \end{array} + 4\text{H}_2\text{O}$$
 gegeben, um

zu erklären, dass das Salz beim Erhitzen auf  $100^\circ$  4,5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  verliert. Die chemische Struktur dieses Trockenrückstandes wäre dann durch

die Formel 
$$\begin{array}{c} (\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \diagdown \\ \text{H}_2\text{PO}_4 \diagup \end{array} \text{Fe} - \text{O} - \text{Fe} \begin{array}{c} \diagup (\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \\ \text{H}_2\text{PO}_4 \\ \diagdown \text{HPO}_4 \end{array}$$
 auszudrücken. Das pri-

märe Ferrophosphat löst sich bis auf einen sehr geringen Rückstand in Wasser rasch auf zu einer Lsg., die sehr leicht O aufnimmt.

Wird das feste Salz wiederholt mit Alk. gekocht und gewaschen bis an diesen keine Säure mehr abgegeben wird, so färbt es sich dunkelblau und hinterlässt ein nach dem Trocknen eisengraues Pulver eines Ferriphosphates von der Zusammensetzung  $(\text{Fe}_2)_3 \cdot (\text{PO}_4)_3 \cdot (\text{PO}_4)_4 + 12,5\text{H}_2\text{O}$ .

Aus den mit NO gesättigten, braunen Lsgn. von Ferrosalzen fällt  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  einen rothbraunen Niederschlag ( $2\text{FeHPO}_4 + \text{NO}?$ ), der an der Luft unter Bildung von Ferriphosphat weiss wird (Peligot. A. ch. 54. 17).

**Ammoniumferrophosphat**  $\text{NH}_4\text{FePO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Otto (J. pr. 2. 469) versetzt eine frisch bereitete heisse Lsg. von 14 Thln. Fe in HCl mit etwas  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , einer luftfreien, heissen Lsg. von 100 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  im Ueberschusse und verschliesst das von der Mischung fast ganz angefüllte Gefäss luftdicht. Die anfangs amorphe weisse Fällung verwandelt sich bald in glänzende, grünliche Blättchen des Doppelsalzes, welches, einmal entstanden, an der Luft nicht weiter verändert wird. Debray (C. r. 59. 42) lässt auf gelösten Eisenvitriol überschüssiges Ammoniumphosphat bei  $80^\circ$  bis zu zwei Tagen einwirken. Unlös. in  $\text{H}_2\text{O}$ , im feuchten Zustand lös. in verd. Säuren, nach dem Trocknen selbst in konz. Säuren unlös.

**Sekundäres Ammoniumferrophosphat**  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  erhielt Debray durch einwöchentliche Digestion des vorhergehenden Salzes mit einer konz. sauren Lsg. von Ammoniumphosphat.

**Ferroferriorthophosphate** verschiedener Zusammensetzung finden sich im Vivianit, der von ihnen seine blaue Farbe hat (Blaueisenstein, Eisenblau, Blaueisenerz, natürliches Berlinerblau, Eisengips) (Segeth, J. pr. 20. 256; Struve, J. pr. 117. 302; Rammelsberg, P. A. 94. 210; Handb. d. Mineralchemie. Leipzig 1875. II. 313; Jenzsch, J. pr. 119. 251).

Eine Reihe von Ferroferriorthophosphaten verschiedener und wohl

nicht konstanter Zusammensetzung entsteht, wenn man Ferrosalze mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  fällt und den entstehenden anfangs weissen Niederschlag von Ferroorthophosphat der oxydirenden Wirkung der Luft aussetzt, oder wenn man Gemenge von Ferro- und Ferrisalzen mit Natriumphosphat fällt. Sie werden als blaue, blaugraue, eisengraue, lavendelblaue u. s. w. Pulver beschrieben. So fand Rammelsberg ein nach der ersten Art bereitetes blaues Produkt lufttrocken nach  $2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  (P. A. 64. 251) zusammengesetzt. Jenzsch fand für ein anderes nach der zweiten Art dargestelltes Präparat eine ganz andere Zusammensetzung (P. A. 96. 139), konstatierte jedoch, dass in dem ihm vorliegenden bläulichgrauen, mikrokristallinen Pulver auch weisse Krystalle enthalten waren. Auch Wittstein (Repert. [2] 39. 145; 41. 32) fand die aus wechselndem Mengen von  $\text{FeSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  entstandenen, durch Luftsauerstoff oxydirten Niederschläge inkonstant zusammengesetzt; doch war das Verhältniss von Fe zu  $\text{P}_2\text{O}_5$  immer wie 3:1 (vergl. auch Jenzsch, P. A. 98. 629 und Wittstein, P. A. 97. 158).

$\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  entsteht als Niederschlag, wenn man Ferroammoniumsulfat mit Ammoniumphosphat füllt,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis eben zur vollständigen Lsg. zufügt und durch mehrere Tage O zutreten lässt. Wird statt  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zur Lsg. des Phosphatniederschlags  $\text{HCl}$  verwendet, so erhält man durch seine freiwillige Oxydation der Flüss. theils hellgraue Fitter, theils blaue Kryställchen von Vivianit (Cesaro, Ch. C. 1892. I. 790).

**Tertiäres Ferriorthophosphat**  $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (bei 100°),  $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  (bei 50° getrocknet), fällt als gelblichweisser Niederschlag auf Zusatz von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  zu einer Ferrisalzlg., auch bei Gegenwart von freier Essigsäure oder auf Zusatz von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zu Ferriacetat, oder auf Zusatz von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  zu  $\text{FeSO}_4$  bis zur beginnenden Trübung und Oxydation der Flüss. durch den O der Luft. Nach Millot (Bl. [2] 22. 242) fällt ein Ueberschuss von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  aus Ferrisalzlg. das Salz  $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ .

Nach Fresenius und Will (A. 50. 379) enthält das aus essigsaurer Lsg. gefällte Ferriphosphat  $2\text{Fe}_2\text{O}_3$  auf  $3\text{P}_2\text{O}_5$ . Vergl. dagegen Wackenroder und Ludwig (A. P. [2] 53. 1) und Mohr (Fr. 2. 250) und siehe auch Winkler (Jahrb. der prakt. Pharm. 5. 337) und Struve (N. Petersb. Akad. Bl. 1. 465). Erlenmeyer (A. 194. 176) erhielt das Phosphat  $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  als kryst. grauweisses Pulver, als er eine Lsg. von Fe in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  der freiwilligen Oxydation überliess. Verändert bei längerem Auswaschen ein wenig seine Zusammensetzung (Mohr, Fr. 2. 250). Gibt an Kalilauge einen Theil der Phosphorsäure ab, ohne dass Fe in Lsg. geht, und wird dabei braun. Ein grosser Ueberschuss von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  löst die Verbindung zum Theile, eine geringere Menge färbt sie nur braun. Bei Anwesenheit von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  wird Ferriphosphat von  $\text{NH}_3$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  gelöst, bei Abwesenheit nur gebräunt (Berzelius, P. A. 27. 131). Lösl. in verd. Mineralsäuren, unter Reduktion in wässriger  $\text{SO}_2$  und in Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ , mit grüner Farbe in Weinsäure und Citronensäure, sowie deren Ammoniumsalzen (Heidenreich, Ch. N. 4. 158; Millot), unlösl. in verd.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und in Essigsäure. Von  $\text{H}_2\text{O}$ , welches etwas mehr als 1 Vol.  $\text{CO}_2$  enthält, benötigt Ferriphosphat 12500 Thle. zur Lsg. Ueber die zer-

setzende Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}$ , Salzsgn. und Huminsubstanz siehe bei Lachowics (M. 1892. 357), Senft (Gestein- und Bodenkunde. 1877. S. 329), de Luna (Heiden, Lehrb. d. Düngmittel. 2. Aufl. S. 494), Koslitscheff (B. 1880. 2402).

**Sekundäres Ferriphosphat** vermochten Erlenmeyer und Heinrich (A. 194. 176) nicht darzustellen, wohl aber eine Anzahl von

**Sekundär-tertiären Ferriorthophosphaten** oder Di-Tri-Ferriphosphaten verschiedener Zusammensetzung:

$(\text{Fe}_2)_4(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_4$  wurde als weisser Niederschlag durch Zusatz von Alk. zu einer filtr. Lsg. von Eisenhydroxyd in 48% iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mit je 1 Mol.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  auf 14 Mol.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  gewonnen.

$(\text{Fe}_2)_4(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_6$  entsteht bei längerem Kochen jener Flüss., die von dem beim Eingiessen der Lsg. von Eisenhydroxyd in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1:14) in heisses  $\text{H}_2\text{O}$  entstandenen Niederschlage abfiltr. wird.

$(\text{Fe}_2)_3(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_3$  entsteht beim Eingiessen der Lsg. von Eisenhydroxyd in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1:14) in kaltes  $\text{H}_2\text{O}$  als graugelblicher Niederschlag.

$(\text{Fe}_2)_4(\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)_3$  entsteht aus derselben Lsg. von Eisenhydroxyd in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  durch Eingiessen in heisses  $\text{H}_2\text{O}$ .

Es ist nicht ausgeschlossen, dass in diesen zwischen sekundärem und tertiärem Ferriorthophosphat stehenden Körpern blosse Gemenge vorliegen. Alle beschriebenen sauren Ferriphosphate zerfallen, längere Zeit mit  $\text{H}_2\text{O}$  gekocht, in tertiäres Salz und  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

**Primär-sekundäres Ferriphosphat.** Mono-Di-Ferriphosphat  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (\text{P}_2\text{O}_5)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} = (\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  ist jene kryst. Ausscheidung von dunklerer Rosafarbe, die sich beim Zerfliessen des primären Ferriphosphats an feuchter Luft neben  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bildet (Erlenmeyer und Heinrich). Entsteht auch nach Winkler (Repert. 38. 197) bei einjährigem Stehen einer Lsg. von tertiärem Ferriphosphat in wässriger  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Intensiv rosafarbige, kurze quadratische Prismen, luftbeständig, wird von kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  nicht angegriffen, von siedendem in tertiäres Ferriphosphat und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zerlegt (Erlenmeyer und Heinrich).

**Primäres Ferriphosphat**  $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_6$ . Man löst frischgefälltes Eisenhydroxyd in 48% iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , bis sich ein weisser Niederschlag ausscheiden beginnt, filtr. und dampft auf dem Wasserbade ein, bis sich eine reichliche kryst. Ausscheidung gebildet hat. Diese wird vermittelt Ae. von der freien  $\text{H}_3\text{PO}_4$  befreit und über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet. So dargestellt ein rosaroths Krystallmehl, aus mikroskopischen rhombischen Täfelchen bestehend. Zerfliesst in feuchter Luft unter Bildung eines dunkler rosa gefärbten kryst. Körpers (siehe oben) und einer kaum gefärbten Mutterlauge (Erlenmeyer und Heinrich).

Primäres Ferriorthophosphat von der Zusammensetzung  $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_6$  erhielten auch Hautefeuille und Margottet (C. r. 106. 135) in Form hellröthlicher, rhombischer Tafeln beim Erhitzen der Lsgn. von Eisenoxyd in Phosphorsäuretrihydrat auf  $100^\circ$ . Erhitzten sie auf  $150$  bis  $200^\circ$ , so resultirten schwach röthliche, rektanguläre Blättchen von der Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 + 4\text{H}_2\text{O}$ , das ist entweder  $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$  oder  $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)\text{PO}_3$  oder  $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{PO}_3)_2$ . Bei  $200$  bis  $250^\circ$  entstanden rhombische Blättchen des Salzes  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ , demnach Ferrimetaphosphat. Bei  $250^\circ$  bis zur beginnenden Rothglut wurde das Metaphosphat in triklinen, bei Rothglut in monoklinen Krystallen erhalten.

Bezüglich saurer Ferriphosphate siehe auch bei Rammelsberg und bei Stoklasa (Ch. C. 1891. II. 767).

**Basische Ferriphosphate** von nicht konstanter Zusammensetzung finden sich als Bestandtheil des Limonits, Grüneisensteins, Delvauxits und Karphosiderits und entstehen auch durch Einwirkung von Kalilauge oder  $\text{NH}_3$  auf tertiäres Ferriorthophosphat, als rothbraune Pulver.

$3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 + 16\text{H}_2\text{O}$  (Rammelsberg)  $+ 8\text{H}_2\text{O}$  (Millot, C. r. 82. 89) oder  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + x\text{H}_2\text{O}$  (Wittstein) entsteht, wenn man die Lsg. des tertiären Ferriphosphats in HCl mit überschüssigem  $\text{NH}_3$  fällt. Unlös. in Ammoniumcitrat, lösl. in Ammoniumoxalat. In HCl gelöst und mit nicht überschüssigem  $\text{NH}_3$  gefällt, geht dieses basische Phosphat in das noch basischere  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 4\text{H}_2\text{O}$  über (Millot). An Kalilauge geben tertiäres Ferriphosphat und die genannten basischen Salze um so mehr  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ab, je konzentrierter die Kalilauge ist (Rammelsberg), an schmelzende Alkalien und deren Karbonate wird die ganze  $\text{H}_3\text{PO}_4$  abgegeben.

**Ferropyrophosphat**, weisser, amorpher, an der Luft rasch grün, dann braun werdender Niederschlag aus  $\text{FeSO}_4$  durch  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Soll sich beim Kochen seiner Lsg. in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in eine zweite, von dem normalen Salze durch Unlöslichkeit in Säuren unterschiedene Modifikation umwandeln (Schwarzenberg, A. 65. 153). Entsteht nach Struve bei mässigem, nach Freese auch beim stärksten Glühen von tertiärem Ferriphosphat in H.

**Natriumferropyrophosphat** ist nur in Lsg. bekannt (Persoz. A. ch. [3] 20. 315).

**Ferripyrophosphat**  $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$  (bei  $100^\circ$  getrocknet), gelblichweisser Niederschlag aus  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , lösl. in einem Ueberschusse des Fällungsmittels, in  $\text{NH}_3$  und in stärkeren Säuren, unlösl. in  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Essigsäure und wässriger  $\text{SO}_2$ , geht durch Kochen in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in weisse Flocken eines in Säuren unlösl. Pyrophosphats derselben Zusammensetzung über. Enthält die verd. Säure so viel Pyrophosphat gelöst, als sie überhaupt aufzunehmen vermag, so geht die Umwandlung schon bei 30 bis  $40^\circ$  vor sich (Gladstone, Soc. [2] 5. 435).

**Natriumferripyrophosphat**  $2\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 + 14\text{H}_2\text{O}$  (bei  $100^\circ$  getrocknet). Ferripyrophosphat wird mit weniger  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  als zur Lsg. nöthig, erh., filtr. und das Filtr. mit Alk. gefällt (Fleitmann und Henneberg, Ch. C. 1847. 609). Farblos, wird aus seiner wässrigen Lsg. durch NaCl abgeschieden.  $\text{H}_2\text{S}$  färbt braun, ohne zu fällen,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  gibt anfangs eine grüne Färbung, allmählich einen Niederschlag, der sich in  $\text{H}_2\text{O}$  mit grünbrauner Farbe löst. Durch  $\text{NH}_3$  werden selbst sehr verd. Lsgn. des Doppelsalzes röthlich gefärbt. (Siehe auch Persoz l. c.; Riekher, J. 1865. 263; Gladstone, Soc. [2] 5. 435; Mick, J. 1865. 263).

**$\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$**  entsteht durch Zusammenschmelzen von Phosphorsalz mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , kryst. (Jörgensen, J. pr. [2] 16. 342).

**Ferrimetaphosphat**  $\text{Fe}_2(\text{PO}_3)_6$ .  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  wird in wässriger Lsg. mit einem Ueberschusse von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  eingedampft und der Rückstand allmählich bis auf  $316^\circ$  erh. Weisses Pulver, lösl. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und verd. Säuren (Madrell, Phil. Mag. [3] 30. 322; J. 1847 und 1848. 356; vergl. A. 61. 59); von Hautefeuille und Margottet (C. r. 96. 849, 1142) in durchsichtigen, schwach grüngelben, langen ortho-



rhombischen Prismen beim Schmelzen von Eisenoxyd mit Metaphosphorsäure bei Gegenwart von etwas Silbermetaphosphat erhalten. Ueber ein anderes von Hautefeuille dargestelltes Ferrimetaphosphat siehe III. S. 349.

**Argentoferrimetaphosphat**  $4\text{AgPO}_3 \cdot \text{Fe}_2(\text{PO}_3)_6$  erhielten Hautefeuille und Margottet (C. r. 87. 748) durch Schmelzen von Eisenoxyd, Metaphosphorsäure und Silbermetaphosphat in passendem Mengenverhältnisse in schönen rhombischen, stark lichtbrechenden, leicht röthlich gefärbten Kryst.

**Ferrichlorid-Phosphorchlorid**  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{PCl}_5$ .  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  verbindet sich direkt mit  $\text{PCl}_5$  zu dieser braunen, leicht schmelzbaren und schwer flüchtigen Verbindung (Weber, J. pr. 76. 410).

**Ferripyrophosphaminat**  $\text{Fe}_2(\text{P}_2\text{O}_6\text{NH}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Kochen eines gelösten pyrophosphaminsauren Salzes mit  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  als ein nach dem Trocknen bei gewöhnlicher T. oder bei  $100^\circ$  helllederbrauner, hygroskopischer Niederschlag, unlösl. in verd. Säuren, lösl. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , lösl. in  $\text{NH}_3$ . Wird beim Erhitzen auf  $330^\circ$  dunkelbraun, indem  $\text{NH}_3$  und ein weisses kryst. Sublimat entstehen (Gladstone, J. 1850. 284; Gladstone und Holmer, J. 1864. 149). Ist nach Gladstone vielleicht identisch mit dem Ferrophosphaminat von Schiff (J. 1857. 103), wogegen indess einige Beobachtungen Schiff's sprechen.

**Ammoniumferripyrophosphaminat** soll in der rothen Flüss. enthalten sein, die durch Lösen von Ferripyrophosphaminat in  $\text{NH}_3$  entsteht (Gladstone, Schiff).

**Ferropyrophosphotriaminat**  $\text{Fe}(\text{P}_2\text{O}_6\text{N}_3\text{H}_6)_2$  aus der freien Säure und  $\text{FeSO}_4$  erhalten. Graugelb, in verd. Säuren unlösl. (Gladstone, J. 1866. 149).

## Eisen und Arsen.

**Eisenarsenide** finden sich in der Natur als Arsenikalkies oder Arsenikeisen und zwar von der beiläufigen Zusammensetzung  $\text{FeAs}_2$  — Löllingit — bis  $\text{Fe}_4\text{As}_6$  — Leukopyrit.

**$\text{Fe}_2\text{As}_2$**  bleibt als weisse, sehr spröde, metallische Masse zurück, wenn 56 Thle. Eisenfeile mit 108 Thln. As bei Luftabschluss geglüht werden (Bergmann, Gehlen).

**$\text{Fe}_4\text{As}_2$**  erhielt Berthier (A. ch. 62. 113; J. pr. 10. 13), als er Arsenopyrit,  $\text{Fe}_2\text{As}_2\text{S}_2$ , mit wenig Borax im Kohletiegel schmolz und den kryst. Rückstand  $\text{FeS} \cdot \text{Fe}_4\text{As}_2$  so lange mit starker  $\text{HCl}$  digerirte, als noch  $\text{H}_2\text{S}$  entwich.

Bei weiterem Kochen mit der Säure blieb  $\text{FeAs}$  als durch  $\text{HCl}$  nicht weiter veränderlicher Rückstand.

**Ferroarsenit** grünlichweisser, an der Luft gelblich werdender Niederschlag aus  $\text{FeSO}_4$  und Alkaliarsenit. Unlösl. in Ammoniumsalzen, lösl. mit grüngelber Farbe in  $\text{NH}_3$  (Wittstein).

**Basisches Ferriarsenit**  $4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  ist der dem gefällten Eisenhydroxyd ähnliche Körper, welcher durch Schütteln von wässriger

Arsenigsäure mit gefälltem Eisenhydroxyd oder durch Zusatz der freien Säure oder eines Alkaliarsenits zu Ferriacetat erhalten wird. Nach dem Trocknen schwarz, gibt ein ockergelbes Pulver, unlösl. in Essigsäure, lösl. in Mineralsäuren unter Abscheidung von  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Verliert das  $\text{As}_2\text{O}_3$  beim Glühen nicht vollständig. Durch eine Menge Eisenhydroxyd, welche 10 bis 12 Thln. trockenen Oxyds entspricht, wird 1 Thl.  $\text{As}_2\text{O}_3$  seiner wässerigen Lsg. entzogen (Bunsen und Berthold, Das Eisenoxydhydrat, Göttingen 1834). Nach Guibourt (J. chim. méd. 15. 306; Br. Arch. N. F. 23. 69) ist hierzu mehr als 6,67 und weniger als 10 Thle.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in Form des Hydroxyds nöthig. Die Gegenwart von lösl. starken Basen, sowie Ammoniumkarbonat, -Sulfat, -Chlorid hindert die Entziehung des  $\text{As}_2\text{O}_3$  durch Eisenhydroxyd nicht (Fehling, A. P. [2] 74. 87).

$2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ , wird durch Fällung einer neutralen Ferri-sulfatlsg. mittelst Natriumarsenit als gelber Niederschlag erhalten, der trocken eine harte, rubinrothe Masse bildet und sich in NaOH mit dunkelrother Farbe löst (Guibourt, l. c.).

**Tertiäres Ferroarseniat** findet sich natürlich als Symplesit.  $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht als weisser Niederschlag durch Fällung von Ferrosulfit mit Ammoniumarseniat (Chenevix) oder von  $\text{FeSO}_4$  durch  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  nach:  $4\text{FeSO}_4 + 4\text{Na}_2\text{HAsO}_4 = \text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 + 4\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$  (Wittstein, J. 1866. 243). Unlösl. in Ammoniumsalzlsgn., wölsl. in wässerigem  $\text{NH}_3$  zu einer Flüss., welche an der Luft grün wird. Oxydirt sich während des Trocknens an der Luft.

**Primäres Ferroarseniat** soll sich nach vorstehender Gleichung (Wittstein) und neben schwarzen Nadeln von As beim Auflösen von Fe in wässriger Arsensäure bei Luftabschluss in Form kugelförmig gruppirter asbestartiger Fäden bilden (Fischer, P. A. 9. 262).

**Ferroferriarseniat**,  $6\text{FeO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_3 + 32\text{H}_2\text{O}$  (lufttrocken), entsteht durch freiwillige Oxydation von feuchtem tertiärem Ferroarseniat an der Luft. Grasgrüne Masse, verliert bei 100° den grösseren Theil seines  $\text{H}_2\text{O}$  und wird graugrün. Verliert beim Glühen nur sein  $\text{H}_2\text{O}$ , aber kein  $\text{As}_2\text{O}_3$ . In HCl zu einer goldgelben Flüss. leicht lösl. (Wittstein, J. 1866. 243).

**Tertiäres Ferriarseniat**  $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  findet sich natürlich als Skorodit in rhombischen Krystallen; wurde in dieser Form von Verneuil und Bourgeois (Bl. [2] 23. 151) durch Erhitzen von Fe mit 50%iger Lsg. von  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  im geschlossenen Rohre auf 140 bis 150° erhalten.  $\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich nach Wittstein (J. 1866. 243) aus der Lsg. des  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$  bei Luftzutritt als gelblichweisser Niederschlag aus (Wittstein).

**Saures Ferriarseniat**  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$  (?) ist der weisse Niederschlag, der aus  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  durch  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  oder  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  gefällt wird. Verliert erh. sein  $\text{H}_2\text{O}$ , wird dabei roth, verglimmt bei höherer T. und ist nachher mehr gelblich (Berzelius).  $\text{NH}_3$  löst die Verbindung, besonders leicht in noch feuchtem Zustande, zu einer gelben (Döbereiner, Schw. 26. 271; Wittstein, Repert. 63. 329) oder einer rothen (Berzelius, Schw. 32. 162) Flüss., welche nach dem Verdunsten gummiartiges, rubinrothes, basisches Ammoniumferriarseniat hinterlässt. Das saure Ferriarseniat ist unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , Essigsäure und Ammoniumsalzlsgn.

**Basische Ferriarseniate.**  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 + 12\text{H}_2\text{O}$  findet sich natürlich als weisser Eisensinter. Entsteht nach Berzelius durch Oxydation von tertiärem Ferroarseniat, welches er für das zweidrittel gesättigte Salz hielt, mit  $\text{HNO}_3$  und Fällern mit  $\text{NH}_3$  (?). — Das tertiäre Ferriarseniat geht beim Glühen in  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5$  über (Wittstein). —  $16\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 + 24\text{H}_2\text{O}$  entsteht, wenn man tertiäres saures oder basisches Ferriarseniat mit überschüssiger Kalilauge kocht (Berzelius). —  $3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{Fe}_2(\text{OH})_6 + 12\text{H}_2\text{O}$  findet sich natürlich als Pharmakosiderit.

**Tertiäres Ferrosulfarsenit** aus  $\text{Na}_2\text{HAsS}_3$  und Ferrosalzen als schwarzbrauner, im Ueberschusse des Fällungsmittels lösl. Niederschlag. Oxydirt sich, an der Luft getrocknet, zu hydratischem Eisenoxyd und

**Tertiärem Ferrisulfarsenit**, welches auch als olivengrüner, im Ueberschusse des Fällungsmittels mit schwarzer Farbe lösl. Niederschlag beim Zusammentreffen einer Ferrisalzlsg. mit einer solchen von  $\text{Na}_2\text{HAsS}_3$  entsteht. Geschmolzen, eine durchscheinend gelbe Masse. Beide Sulfosalze hinterlassen nach dem Glühen arsenfreies  $\text{FeS}$  (Berzelius).

**Tertiäres Ferrosulfarseniat** aus einem Ferrosalze und  $\text{Na}_2\text{HAsS}_4$  oder  $\text{Na}_3\text{AsS}_4$ . Im Ueberschusse des Fällungsmittels schwarzbraun lösl. Oxydirt sich an der Luft zu Eisenhydroxyd und

**Tertiärem Ferrisulfarseniat.** Dieses wird auch als schmutziggroßgrauer, an der Luft unveränderlicher Niederschlag aus einem Ferrisalze und  $\text{Na}_2\text{HAsS}_4$  oder  $\text{Na}_3\text{AsS}_4$  erhalten. Lösl. im Ueberschusse des Fällungsmittels mit schwarzbrauner Farbe (Berzelius).

$\text{Fe}_2\text{As}_2\text{S}_2$  findet sich natürlich als Arsenopyrit.

## Eisen und Antimon.

**Antimoneisen** und **Antimoneisenkalium** siehe bei den Eisenlegirungen.

**Ferroantimoniat**, weisses Pulver, aus einem lösl. Ferrosalze und einem lösl. Antimoniat erhalten, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., wird beim Glühen roth (Berzelius).

**Ferroantimonit**, ähnlich dem vorhergehenden (Berzelius).

**Ferriantimoniat**, hellgelber Niederschlag (Berzelius).

**Ferrosulfoantimoniat** (?), schwarzer, leicht oxydabler Niederschlag aus  $\text{FeSO}_4$  und Schlippe'schem Salze (Rammelsberg, O. A. 52. 234).

**Ferrisulfoantimoniat** (?), ähnlich dem vorhergehenden, entsteht analog, aber nur bei nicht überschüssigem Ferrisalze. Anderenfalls enthält der Niederschlag nur  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  und S, das Filtrat Ferrosalz (Rammelsberg).

## Eisen und Kohlenstoff.

**Kohlenstoffeisen.** Fe verbindet sich direkt mit C bei höherer T., von der Rothglut an bis über die Schmelz-T. des Metalls, gleichgültig in welcher der drei Modifikationen der C sich befindet (Morveau und Clouet, Scher. J. 4. 170; Gilb. 3. 65; Mackenzie,

Scher. J. 5. 366; Marguerite, C. r. 59. 139). Die Kohlun-  
T. liegt für Diamant bei  $1160^{\circ}$ , für reine Zuckerkohle bei  $1400^{\circ}$   
(Hempel, B. 1885. 998). Fe nimmt in Berührung mit C-Ver-  
bindungen in der Glühhitze und bei höherer T. C aus diesen auf;  
so aus  $\text{CO}_2$ , wobei ein Theil des Fe oxydirt wird (Stammer. P. A.  
82. 126) und aus Kohlenwasserstoffen (Mackintosh, J. pr. 2. 233;  
Colquhoun, Ann. of Phil. N. F. 1826, Juli 1; Sept. 192). C-reiches  
Fe gibt bei hoher T. mit C-armem in Berührung an dieses C ab  
(Degen, A. 29. 261; Gaultier, J. Pharm. 13. 18). Beim Glühen  
von C-armem Fe, Schmiedeeisen, Stabeisen, in Kohlepulver, wie es bei  
der Herstellung des Cementstahles vorgenommen wird, nimmt daher  
nicht bloss die äusserste Schichte C auf, sondern es findet eine Wan-  
derung desselben gegen Innen statt. In CO geglüht, nimmt reines  
Fe keinen C auf (Leplay und Laurent, A. ch. 65. 403, 417;  
Gruner, C. r. 73. 28). Wenn dies den Beobachtungen von Clouet,  
Stammer und Marguerite (C. r. 59. 85) zufolge dennoch geschieht,  
so ist dies durch einen Oxydgehalt des Fe bedingt, denn bei 300 bis  
 $400^{\circ}$  scheidet oxydhaltiges Fe aus dem CO bedeutende Mengen von  
pulveriger. Fe enthaltender Kohle aus (Lowthian, Bell und Gruner).

$\text{FeC}_4$ , dunkelgrau, schmelzbar, von breitblättriger Struktur, im  
Mörser pulverisirbar, ist das C-reichste Eisencarbid, welches sich  
direkt aus Fe und C bildet. Entsteht durch wiederholtes Schmelzen  
von Fe mit überschüssigem Kohlepulver (Faraday und Stodart, Gilb.  
66. 183). Spiegeleisen besteht mitunter nur aus diesem Eisenkarburet  
(Karsten. J. pr. 40. 229).

$\text{Fe}_3\text{C}_2$  findet sich oft im grauen Roheisen in Form gestrickter  
Octaëder, weniger spröde, weniger hart, weniger leicht schmelzbar als  
 $\text{Fe}_4\text{C}$  (Gurlt, J. 1856. 781; vergl. Tunner. Polyt. Centralbl. 1861. 1227).

$\text{FeC}_3$  kommt nach Müller (Eisen und Stahl. 8. 291; Ch. C. 1888.  
822) in allen Sorten schmiedbaren Fe vor und hinterbleibt nach Ein-  
wirkung von 10%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf Fe bei Luftabschluss als Rückstand.

Die Existenz anderer Eisenkarburete als chemischer Individuen —  
und nur diese allein sind hier berücksichtigt — ist zweifelhaft oder  
widerlegt.

C-haltiges Fe, welches jedoch auch S, P, Si, Mn und kleinere  
Mengen anderer Metalle in von Fall zu Fall wechselnden Verhältnissen  
enthält, erhält man bei der

**Verhüttung der Eisenerze** durch den Hohofenprozess als Roheisen,  
aus welchem C-ärmere Eisensorten: Stahl und Stabeisen oder Schmiede-  
eisen erhalten werden.

Zur unmittelbaren hüttenmässigen Verarbeitung auf Fe sind nur  
jene Eisenerze geeignet, welche eine grössere Menge Fe im oxydischen  
Zustande enthalten: Magneteisenstein  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Rotheisenstein  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Braun-  
eisenstein  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Spatheisenstein  $\text{FeCO}_3$ , Thoneisenstein, d. i.  
derber oder erdiger, mit Thon, Mergel und Sand verunreinigter Spath-  
eisenstein, und Kohleneisenstein, d. i. mehr als 10% C enthaltender  
Spatheisenstein. Schwefelkies wird nur in Form der Kiesabbrände,  
welche die Schwefelsäurefabriken liefern, verhüttet. Arsenkies ist wegen  
der schädlichen Wirkungen eines selbst geringen Rückhaltes von As  
auf das Fe nicht verwendbar.

Die gepochten Erze lässt man entweder abwittern, theils um eine Lockerung durch die Wirkung der Atmosphärien herbeizuführen, namentlich durch das gefrierende  $H_2O$ , theils um etwa vorhandene Sulfide in Sulfate überzuführen oder, was zumeist geschieht, man röstet sie entweder mit Brennmaterial geschichtet in Haufen oder in Schachtöfen.  $FeO$ - und  $S$ -haltige Erze werden der oxydirenden Röstung unterworfen, indem man sie in Schachtöfen der Luft und der Flamme des Brennmaterials aussetzt.

Die weitere Verarbeitung geschieht jetzt ausschliesslich in den Hohöfen, die einen rationellen kontinuierlichen Betrieb ermöglichen. Die ersten Hohöfen scheinen im 15. Jahrhundert am Niederrhein benutzt worden zu sein. Sie wurden lange Zeit nur mit Holzkohle, später auch mit Koaks betrieben. In der gewöhnlichen Form ist der Hohofen 7 bis 20 m hoch, meist wegen der bequemerer Zuführung der Beschickung an einem Abhange erbaut. Sein Innenraum hat die Form eines Schachtes von kreisförmigem Querschnitte, gegen die obere Oeffnung, die Gicht, sich zusammenziehend, nach unten sich erweiternd und durch einen engeren Kanal, das Gestell, in den Herd, den Sammelraum für das flüss.  $Fe$  und die dasselbe überdeckende Schlacke, einmündend. Der weiteste Theil ist der Kohlensack, die Strecke zwischen diesem und dem Gestelle die Rast. Der eigentliche Ofen, der Kernschacht, ist aus besonders feuerfestem Material erbaut, und von gewöhnlichem Steinmauerwerk, dem Rauhschachte, umgeben, welches behufs leichter Austrocknung vor Beginn des Betriebes von vertikalen, ins Gichtplateau ausmündenden Kanälen durchzogen ist. Die heissen Hohofengase, welche ca. 25 %  $CO$ , 3 bis 4 %  $CH_4$ , 1 bis 3 %  $H$ , ca. 8 %  $CO_2$  und im Uebrigen  $N$  enthalten, lässt man nicht durch die Gicht frei abströmen, sondern zwingt sie mittelst passender Gichtverschlüsse durch Röhrenleitungen in einen Siemens'schen Regenerator zu treten, wo sie verbrannt werden, um den Winderhitzer zu erwärmen. Dieser dient dazu, die oberhalb des Herdes in den Hohofen eintretende Gebläseluft, den Wind, auf 350 bis 700° zu erh. Die konischen Mundstücke der Windleitungsröhren, die Düsen, liegen in gusseisernen Kegelstutzen, den Formen. Der Herd besteht aus feuerfesten Steinen und ist nach der Arbeitsöffnung hin durch den Wallstein begrenzt, welcher auf einer Seite das nur zum Ablassen des geschmolzenen  $Fe$  zu öffnende Stichloch frei lässt. Die vordere Begrenzung des Herdes wird durch den Tümpel vervollständigt. Zwischen Tümpel und Wallstein bleibt eine spaltartige Oeffnung zum Abflusse der Schlacke frei.

Der neue Ofen wird vermittelt eines kleinen Feuers vorgewärmt, dieses wird sehr allmählich verstärkt und endlich wird der Ofen von der Gicht her regelmässig mit abwechselnden Lagen von Brennmaterial, Erz und Zuschlag beschickt. Die Zuschläge müssen der Natur der Gangart der Erze derart angepasst sein, dass sie mit dieser eine Schlacke von der richtigen Schmelzbarkeit liefern. Kalkreiche Gangart erfordert Kieselsäure oder thonreiche Zuschläge und umgekehrt. Als Flussmittel wird oft auch Flussspath verwendet. Das Schmelzen der Schlacke soll erfolgen, nachdem die Eisenoxyde in der Reduktionszone des Ofens bei 600 bis 900° zu C-armem, schwammigem Eisen umgewandelt und in der Kohlungszone bei 1000 bis 1400° mit C gesättigt worden sind und sollen das Metall, indem sie es umhüllen, vor Oxydation

schützen. Das Schmelzen der Schlacke und des gekohlten Fe findet innerhalb des Gestells, in der Schmelzzone statt. Die Kohlunugszone liegt unterhalb des Kohlensackes. Schwer reduzierbare Fe-Erze erfordern, damit nicht Fe unnöthigerweise verschlackt werde, strenger flüssige Schlacke, als leicht reduzierbare. Vom richtigen Verhältnisse zwischen Brennmaterial, Erz, Zuschlag, Windmenge und Wind-T. hängt es ab, ob sich Gargang, d. i. normaler Betrieb bei möglichst geringem Materialverbrauche, Roheisen von gewünschten Eigenschaften liefernd, einstellt. Bei Rohgang, welcher durch T.-Erniedrigung, unpassende Windmenge, unrichtige Beschickung eintritt, werden grössere Mengen von Fe verschlackt; bei Ueberhitzung tritt übergariger Gang ein, welcher grösseren Brennmaterialverbrauch bedingt und ein sehr C-reiches Fe liefert. In dem Maasse, als sich genügend viel flüssiges Metall und Schlacke im Herde ansammeln, fliesst die letztere über den Wallstein und die sich an diesen anschliessende Schlackentrift in die Schlackenwagen, während das Fe abgestochen und in die Gussformen abgeleitet wird.

Die Schmelzkampagne eines Ofens kann bis zu 20 Jahren und darüber betragen.

Im Hohofen findet die Reduktion der Eisenoxyde wesentlich nur durch jenes CO statt, welches durch die Wechselwirkung von CO<sub>2</sub> und C gebildet wird. Das CO<sub>2</sub>, welches in der untersten Zone durch vollständige Verbrennung der Kohle gebildet wird, wird durch die abwechselnden Lagen von glühender Kohle und Erz alternirend zu CO reduziert und wieder regenerirt, bis es in Zonen gelangt, in welchen die T. nicht mehr genügend hoch ist, um diese Umwandlungen zu ermöglichen. In der Reduktionszone entsteht aus den Erzen schwer schmelzbares, daher schwammiges, C-armes Fe, welches in dem Maasse, als die unterhalb liegenden Kohlen-, Erz- und Zuschlagsschichten abbrennen, bezw. niederschmelzen, nach abwärts sich bewegt und so nach einander die Kohlunugszone und die Schmelzzone passirt. Schon in der Reduktionszone nimmt das Fe S aus den Erzen auf, in der Kohlunugszone ausser C auch aus den Phosphaten der Erze und des Zuschlages stammenden P und in der Schmelzzone noch dazu Si, Mn, Al.

Die einzelnen, durch die geschilderten chemischen und mechanischen Prozesse charakterisirten Zonen sind nicht scharf von einander geschieden. Die Kohlunug des Fe wird theils durch die feste Kohle des Brennmaterials, theils durch jenen fein vertheilten C bewirkt, der nach Cailletet (C. r. 62. 891) durch die Dissociation des CO<sub>2</sub> in den heissesten Zonen des Hohofens entsteht, theils endlich durch die Dämpfe der Alkalicyanide, die sich auf Kosten einerseits des Alkaligehaltes der Zuschläge und der Gangart, andererseits auf Kosten des atmosphärischen N und des C des Brennmaterials bilden. Neben dem Hauptprozesse spielen sich im Hohofen eine grosse Zahl von sekundären Reaktionen ab, die zur Bildung der in den Hohöfen anzutreffenden krystallisirten Ansätze, der Ofenbrüche, führen. Die Ofenbrüche bestehen aus Graphit, S. Sulfiden, Oxyden, Silikaten, Karbonaten, Cyaniden u. s. w. und enthalten nicht selten auch in der Natur vorkommende Mineralien.

Man unterscheidet neben weissem auch graues Roheisen. Nur das letztere ist eigentliches Gusseisen. Es enthält neben an Fe gebundenem C auch Graphit, während das weisse Roheisen nur gebun-

denen C enthält. Löst man Roheisen in HCl, so entweicht der C, soweit er chemisch gebunden war, in Form flüchtiger, übelriechender Kohlenwasserstoffe, während der C, soweit er als Graphit im Fe eingeschlossen war, als unlösl. Rückstand mit den bekannten Eigenschaften des Graphits zurückbleibt. Mn-haltiges weisses Roheisen mit 3,5 bis 6% gebundenem C, arm an S und Si, von grossblättrigem krystallinischem Gefüge, silberweissem Glanze, sehr hart und spröde, wird als Spiegeleisen bezeichnet. Es dient hauptsächlich zur Bereitung des Stahls und geht daher auch unter dem Namen Rohstahleisen. Es wird aus Mn-reichen Erzen mit kalkreicher Beschickung erblasen. Spiegeleisen von sehr hohem Mn-Gehalt wird wegen seiner Verwendung bei der Stahlgewinnung von einigen Werken als Ferromangan erzeugt und in den Handel gebracht. Das Mn scheint die Fähigkeit des Fe, C zu binden, zu erhöhen. Zur Darstellung des Schmiedeeisens dient das Weissstrahleisen. Dies ist blasig (luckig), enthält weniger Mn und C als das Spiegeleisen und entsteht bei einer T., die zur vollständigen Kohlung nicht hoch genug ist. Es ist schwerflüssiger als Spiegeleisen und wird auch als blumige oder luckige Flossen bezeichnet. Das zur Darstellung ordinärer Walzeisensorten verwendete gewöhnliche weisse Roheisen erreicht weder den Mn-, noch den C-Gehalt des Spiegeleisens und weist überdies mehr P auf. Hier ist es namentlich der P- und S-Gehalt der Erze, welcher die vollständige Kohlung hindert. Es schmilzt teigig. Durch seinen Graphitgehalt nähert sich das Weiss-eisen vom Rohgang bereits dem grauen Roheisen. Es schmilzt sehr zähe. Wird zur Darstellung von ordinärem Puddeleisen verwendet. Den Uebergang zum grauen Roheisen bildet das halbirte Roheisen. Dies entsteht bei langsamer Abkühlung und bei einer die Kohlungs-T. nicht weit überschreitenden Schmelz-T. Durch plötzliche Abkühlung von grauem geschmolzenen Roheisen entsteht das abgeschreckte Weiss-eisen mit sehr fein vertheiltem Graphit neben gebundenem C, weiss, strahlig-krystallinisch. Gargängiges Gusseisen mit nicht sehr grossem Graphit- und Si-Gehalte, ziemlich hell, gleichmässig körnig, geeignet zur Giesserei, Schmiedeeisen- und Stahlgewinnung, wird aus reineren, schwer reduzierbaren Erzen bei heissem Wind erblasen. Bei Anwendung von kaltem Wind und reinem Brennmaterial gewinnt man eine hellgraue Eisensorte, die vorzügliches Schmiedeeisen liefert. S-haltige Erze liefern bei sehr heissem Wind das heissgare Roheisen von dunkler Farbe, ungleichem, grobem Korn, erst nach dem Umschmelzen als Gusseisen brauchbar. Unter denselben Bedingungen, aber bei kieselsäure- und thonerde-reicher Beschickung entsteht das Silbereisen von hohem Si-Gehalte, heller Farbe, feinem Korn.

Weisses Roheisen schmilzt bei 1050 bis 1100° (Pouillet, C. r. 2; Gruner. A. min. [7] 4. 224; D. 212. 527), bei 1075° (Ledebur, P. A. [2] Bbl. 5. 650), graues Si-haltiges Roheisen bei 1200° (Gruner l. c.), bei 1100 bis 1200° (Pouillet l. c.), bei 1275° (Ledebur l. c.).

Die nachfolgende Tabelle gibt die Zusammensetzung von Proben der besprochenen Roheisensorten in Procenten:

Benennung der Sorte	Ort des Werkes	Fe	Mn	geb. C	Graphit	Si	S	P
Spiegeleisen . . . . .	Siegen	88,56	5,75	5,04	—	0,41	0,08	—
„ . . . . .	Duisburg	76,03	18,70	4,77	—	0,09	0,01	0,28
„ . . . . .	Dannemore	92,906	1,99	4,81	—	0,18	—	0,12
Perronnagan . . . . .	Priefer	19,14	72,72	7,15	—	0,87	0,02	0,07
„ . . . . .	Seraing	51,98	40,15	5,40	—	1,86	0,21	0,10
Weisstrahl . . . . .	Neuberg	94,20	1,82	3,12	—	0,62	0,05	0,04
„ . . . . .	Durham	93,18	2,37	4,1	—	0,23	0,03	0,07
Kleinluckige Flossen . . . . .	Eisenerz	96,19	0,45	3,01	—	0,26	0,01	0,07
Gewöhnliches Weisseisen vom Gargang	Luxemburg	94,87	0,22	2,10	—	0,91	0,08	1,82
„ . . . . .	Schweichat	93,71	2,67	2,83	—	0,52	0,09	0,18
Holz Kohlengusseisen . . . . .	Ilseburg	93,69	1,42	0,53	3,77	0,43	0,15	Spur
Kokkugusseisen . . . . .	Schottland	93,84	—	0,70	2,30	2,88	0,07	0,21
Fruchroheisen . . . . .	Cleveland	94,45	—	0,72	2,28	1,35	0,03	1,17
Bessemerroheisen . . . . .	Lake Champlain	93,30	0,11	0,618	2,93	2,72	0,06	0,04
Heisgares Roheisen . . . . .	Schottland	92,74	—	Spur	4,40	2,68	0,08	0,10
„ . . . . .	Hörde	92,61	1,40	1,28	3,01	1,56	0,01	0,13
Silbereisen . . . . .	Clarence	88,89	0,77	0,79	2,59	5,13	0,17	1,12

Eisen.



Roheisen geht durch Entziehung von C in Stahl und weiterhin in Schmiedeeisen oder Stabeisen über. Stahl, in Bezug auf seinen C-Gehalt zwischen Roheisen und Schmiedeeisen stehend, kann demnach auch durch Kohlung aus letzterem gewonnen werden. Eine scharfe Grenze zwischen Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen lässt sich nicht aufstellen. Sinkt der C-Gehalt unter 2 %, so erlangt das Fe die Eigenschaft der Schmiedbarkeit, welche gleichzeitig mit der Schwerschmelzbarkeit, Knetbarkeit, Zähigkeit und Schweissbarkeit allmählich in dem Maasse wächst, als der Gehalt an C abnimmt; in demselben Verhältnisse nimmt die Fähigkeit, durch plötzliche Abkühlung gehärtet zu werden, welche den Stahl charakterisirt, ab.

Die früher üblichen primitiven Verhüttungsmethoden lieferten, da die in den angewandten Herden und Oefen erzielte T. wohl zur Reduktion der Erze, hingegen nicht zur Kohlung des entstandenen Fe hinreichten, Klumpen — Luppen, Stücke, Wölfe — von C-armem, also weichem und schmiedbarem Fe. Bei der Luppenfrischerei — die deutsche ohne, die spanisch-französische mit Gebläse — dienten zur Reduktion Herde und konnten nur leicht reduzierbare Erze verarbeitet werden. Für schwerer reduzierbare bediente man sich der Stück- oder Wolfsöfen, 2 bis 5 m hoher Schachtöfen, die den Uebergang zu den jetzigen Hohöfen bildeten, jedoch nicht wie diese kontinuierlich betrieben wurden.

Zur Ueberführung des Roheisens in Schmiedeeisen bedient man sich jetzt des Herdfrischens oder Flammofenfrischens (Puddelns). Bei grauem, auch bei Si-reichem Roheisen geht dem Herdfrischen das Feinen voraus. Im Feineisenfeuer wird das Roheisen bei aufgeblasenem Winde geschmolzen gehalten, bis ein Theil des Fe sich oxydirt und mit dem Si zu einem krystallinischen Ferrosilicate, der Rohschlacke vereinigt hat, und bis der im Roheisen vorhanden gewesene Graphit in die gebundene Form übergegangen ist. Bei der deutschen Frischschmiede oder Mehrmalschmelzerei wird das Feinen, hierauf das — nöthigenfalls wiederholte — Rohschmelzen und endlich das Garschmelzen in demselben Herde, und zwar das Feinen bei Gegenwart von Garschlacken früherer Operationen, ausgeführt. Die Garschlacke verbrennt Si, Mn, P, aber nicht den S zu den entsprechenden Säureanhydriden bzw. Oxyden, welche mit dem durch die Wirkung des Gebläses entstandenen Eisenoxyde eine Rohschlacke bildet. Die Garschlacke ist dickflüssig und Fe-reicher. Da auch das Fe in diesem Stadium der Arbeit teigig ist, bleiben Metall und Schlacke innig gemengt und wird der C auf Kosten des Eisenoxyds der letzteren verbrannt. Die Gare wird an dem glänzenden Leuchten des Metalls und an den weissen, vom Winde empor getriebenen Funken erkannt, während vor Eintritt der Gare nur röthliche oder bläuliche Funken entstehen. Bei der Wallonschmiede wird gefeintes Roheisen in demselben oder in verschiedenen Oefen zweimal niedergeschmolzen (Zweimalerschmelzerei), während weisses Mn-reiches Weisseisen der Einmalschmelzerei unterworfen wird.

Das Puddeln, 1784 von Cort in die Technik eingeführt, erreichte ursprünglich die Gare durch Umrühren des auf einem Sandherde bis zur teigigen Konsistenz geschmolzenen gefeinten Roheisens bei Luftzutritt — Trockenpuddeln. Später wurde die Verbrennung des Si, P, Mn und C durch Niederschmelzen des Roheisens auf Garschlacke ein-

geleitet und die Entkohlung durch Umrühren, Puddeln, des bis zur Teigkonsistenz abgekühlten Metalls beendigt — Schlackenpuddeln, fettes Puddeln. Herdfrisch- wie Puddeleisen wird ausgehämert, nachdem es zuvor in einem Flammofen mit Sandherd bis zur Weissglut erh. worden ist. Dabei fliesst im Fe eingeschlossene Schlacke zusammen mit frisch bei diesem Glühen aus Fe, O und Sand entstandener als Schweissofenschlacke ab. Der Rest der Schlacke wird aus dem glühenden Eisenklumpen durch den Hammer ausgequetscht.

S und mehr als 0,5 % Cu machen das Schmiedeeisen in der Hitze brüchig — rothbrüchig, P kaltbrüchig. Bei vollkommen schlackenfreiem Fe genügt hierzu ein Gehalt von 0,1 % P, während schlackenhaltiges Puddeleisen noch mit einem Gehalte von 0,4 % auf Schienen verarbeitet werden kann. Si macht das Fe mürbe oder faulbrüchig.

Der S. des Schmiedeeisens nähert sich dem des reinen Fe um so mehr, je weniger C es enthält.

Stahl kann durch weniger weitgehende Entkohlung des Roheisens als zur Bildung von Schmiedeeisen nöthig ist, im Puddelofen oder auf dem Frischherde gewonnen werden, er wurde früher auch direkt aus den Erzen erzeugt, man kann ihn aber auch durch Kohlung von Schmiedeeisen erhalten, indem man dieses in Form von Stäben in Chargen von 100 bis 200 Meterzentnern 6 bis 10 Tage in geschlossenen thönernen Kästen zwischen Holzkohlenpulver gebettet glüht — Cementstahl, Blasenstahl. Die Kohlung scheint beim Cementiren nur durch das Cyankalium bewirkt zu werden, welches aus dem Kaliumkarbonat, der Kohle und dem N der in den Cementirkästen eingeschlossenen Luft entsteht. Der brüchige Cementstahl wird durch Umschweissen oder Gärben in Gärbstahl, durch Umschmelzen in Gussstahl umgewandelt. Letzterer entsteht auch durch Umschmelzen von anderen Stahlsorten oder durch Zusammenschmelzen von Schmiedeeisen mit Spiegeleisen.

Der Bessemerprozess, durch Bessemer 1856 eingeführt, ermöglicht eine rasche Umwandlung von Roheisen in Stahl mittelst eines durch das geschmolzene Metall hindurch gepressten Luftstromes. Diese Operation wird innerhalb eines eisernen, entsprechend konstruirten retortenartigen, mit Thon ausgefütterten Gefässes, der Bessemerbirne oder dem Konverter ausgeführt. Unter intensiver Wärmeentwicklung werden hierbei Si, Mn und ein Theil des Fe oxydirt und geht Graphit in gebundenen C über — erste Periode, charakterisirt durch spitze, orangegelbe, blaugestreifte und blaugesäumte Flamme an der Mündung des Konverters. Die eisenoxydhaltige Schlacke verbrennt unter lebhaftem Aufwallen der flüssigen Masse den C — Kochperiode mit stark leuchtender, stossweise flackernder Flamme und lebhaftem Funkenprühen. Nachdem die Flamme erloschen ist, wird der Wind abgestellt und behufs Reduktion des nun aus einem Theile des Fe gebildeten Eisenoxyds und zur Erzielung des gewünschten Gehaltes an C eine passende Menge flüssiges Spiegeleisen hinzugefügt; dann wird noch einige Sekunden behufs Mischung Luft durchgepresst und schliesslich der fertige Stahl ausgegossen. Der ganze Prozess dauert 20 bis 30 Minuten. Bei spektroskopischer Beobachtung der Flamme am Konverterhalse lässt sich das Ende der Entkohlung des Roheisens durch das Verschwinden gewisser dunkler Spectralstreifen und das Auftreten eines kontinuierlichen Spectrums erkennen. Wenn die Entkohlung gerade bis zur Bil-

dung von Stahl vorgeschritten ist, verschwinden im Spectrum die Linien des Mn.

P und S können durch den soeben skizzirten Bessemerprozess in seiner ursprünglichen Form nicht vollständig entfernt werden. Man verarbeitet daher nach diesem Verfahren nur P-freies Roheisen, bis Thomas und Gilchrist die Entphosphorung des Roheisens durch Anwendung eines basischen, d. i. CaO und MgO enthaltenden Futters im Konverter ermöglichten. Der P findet sich nach beendigter Operation in Form von basischen Calcium- und Magnesiumphosphaten — Thomas-schlacke — vor. Diese Schlacke dient gemahlen als Düngemittel.

Nach einem ursprünglich von Reaumur angedeuteten (1722), von Uchatius (1858) ausgearbeiteten Verfahren wird die Entkohlung von Roheisen und Stahl durch Schmelzen von Weisseisen mit Spatheisenstein in Tiegeln bewerkstelligt. Martin (1884) setzt noch Schmiedeeisen hinzu und schmilzt unter Anwendung Siemens'scher Regeneratoren im Flammofen. Pernot hat die Fabrikation des Flammofengussstahls durch Einführung rotirender Oefen vervollkommenet.

Wootz' oder Damaststahl wird in Indien durch Erhitzen von Schmiedeeisen in kleinen Stücken mit Holz von *Cassia auriculata* in lutirten Tiegeln bis zum Schmelzen der äusseren und Teigigwerden der inneren Eisenschicht und wiederholtes Ausschmieden des erhaltenen Produktes gewonnen. Damaststahl ist ein inniges Gemenge von weichem Fe und Stahl. Er gibt mit Säuren auf seiner Oberfläche wellige und aderige Aetzfiguren. Unächter Damast wird durch Zusammenschweissen von weichem Eisen- und von Stahldraht unter Drehen und Winden hergestellt.

Gewöhnlicher Stahl schmilzt bei 1350 bis 1400° (Gruner, A. min. [7] 4. 224; D. 212. 527; Pouillet, C. r. 2), Gussstahl bei 1375° (Ledebur, P. A. [2] Bbl. 5. 650), also niedriger als Schmiedeeisen, und absorbiert dabei N, CO<sub>2</sub> und H, die er beim Erstarren wieder entlässt. Dies gibt Anlass zur Bildung blasiger Güsse. Starker Druck — hydraulischer nach Whitworth, durch flüss. CO<sub>2</sub> hervorgebracht nach Krupp — verhindert die Blasenbildung und soll auch dem Stahle grössere Gleichförmigkeit, Elastizität und Festigkeit verleihen. Der Stahl ist auf der Bruchfläche weissgrau, gleichmässig feinkörnig und nur nach wiederholtem Strecken muschelrig. Geglüht und rasch abgekühlt, wird der Stahl sehr hart und um so spröder je härter, um so härter je rascher ihm die Wärme entzogen wird. Abschrecken in Hg härtet demnach am meisten und der Reihe nach weniger Abschrecken in Salzlösungen, H<sub>2</sub>O, Fett, Seife. Der durch Abschrecken gehärtete Stahl wird durch abermaliges Erhitzen (Anlassen) um so weicher, je höher man ihn erh. Bestimmten Anlasstemperaturen entsprechen bestimmte Anlauffarben und konstante, für gewisse Zwecke geeignete Erweichungsgrade. Die folgende Zusammenstellung zeigt einige Beispiele.

220 °	Blassgelb	Chirurgische Instrumente
230 °	Strohgelb	Rasir- und Federmesser, Grabstichel
255 °	Braun	Scheeren, Meissel
265 °	Braun mit Purpurflecken	Acxte, Hobeisen, Taschenmesser
277 °	Purpur	Tischmesser
288 °	Hellblau	Säbelklingen, Uhrfedern
293 °	Dunkelblau	Feine Sägen, Bohrer, Rapiere, Dolche
316 °	Schwarzblau	Stichsägen, Handsägen.

Guter schmiedbarer, schweisssbarer und schmelzbarer Stahl enthält 0,6 bis 1,5 % C. Härte und Feinkörnigkeit nehmen mit steigendem C-Gehalte bis zu einer gewissen Grenze zu. Si verringert die Schweissbarkeit, erhöht aber die Härte und Schmelzbarkeit. Mn hebt diese Wirkung in gewissem Grade auf. P erzeugt um so leichter Kaltbruch, je mehr C der Stahl enthält. Ein Gehalt an S wirkt bei Weitem nicht so schädlich, als beim Stabeisen.

Näheres über die Metallurgie des Fe ist zu finden in: Kerl, Grundr. d. allg. Hüttenkunde und Grundr. d. Eisenhüttenkunde (mit vielen Literaturnachweisen), Leipzig 1875; Percy-Wedding, Eisenhüttenkunde, Braunschweig 1864 bis 1877; Dürre, Anlage und Betrieb der Eisenhütten, Leipzig 1888; Wedding, Die Darstellung des schmiedbaren Eisens, nebst Ergänzungsband, Braunschweig 1875 und 1884; Wedding, Grundr. der Eisenhüttenkunde, Berlin 1880; Ledebur, Eisenhüttenkunde, Leipzig 1884; Kuppelwieser, Ber. über die Pariser Ausstellung, Wien 1879; Akerman, Einfluss von Si, P, S und Mn auf die Eigenschaften des Fe, aus dem Englischen von Ehrenwerth, Leoben 1877; Akerman, Rösten der Eisenerze, Leipzig 1880; Tholander, Untersuchungen über die Reduktion der Eisenerze, deutsch von Ehrenwerth, Wien 1873; v. Hauer, Die Hüttenwesenmaschinen, Leipzig 1876; Tunner, Stabeisen- und Stahlbereitung, Graz 1846; Wigand, Frischhüttenbetrieb, Berlin 1837; Ansiaux und Mason, Prakt. Handb. über d. Fabr. d. Puddeleisens u. Puddelstahls, Leipzig 1861; Boman, Das Bessemern in Schweden, deutsch von Tunner, 1864; v. Hingenau, Das Bessemern in Oesterreich, Wien 1865; Wedding, Das Eisenhüttenwesen der Vereinigten Staaten von Nordamerika, Berlin 1877; Kuppelwieser, Das Hüttenwesen mit besonderer Berücksichtigung des Eisenhüttenwesens in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, Wien 1877; Tunner, Eisenhüttenwesen in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, Wien 1877; Tunner, Eisenhüttenwesen in Schweden, Freiberg 1853. — Die technische Literatur über Fe findet sich zusammengestellt in: Schubart, Repert. d. techn. Literatur, Berlin 1856 (umfassend 1823 bis 1853) und neue Folge, Berlin 1870 (umfassend 1854 bis 1868); Schotte, Repert. d. techn. Literatur, Leipzig 1869 bis 1870.

**Eisenkarbonyl, Kohlenoxydeisen.** Aus dem Oxalat bei etwas über 400° durch H reduziertes Fe liefert bei 80° mit CO eine geringe Menge einer flüchtigen, die Flamme gelb färbenden Verbindung, welche durch ein auf 200 bis 350° erh. Glasrohr geleitet, in diesem einen Spiegel von Fe, bei höherer T. Flocken eines Gemenges von Fe mit ca. 79% C abscheidet. Sie wird von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> absorbiert, die Lsg. ist jedoch sehr leicht zersetzlich. Eine durch Auffangen der flüchtigen Substanz in hochsiedenden Kohlenwasserstoffen erhaltene Lsg. wird durch Erhitzen auf 100° bei 500 mm Druck von mechanisch absorbierten CO befreit und liefert bei weiterem Erhitzen auf 180° (neben sehr wenig CO<sub>2</sub>) eine neue Menge CO und gleichzeitig Fe, und zwar in einem Mengenverhältnisse, wie es durch die Formel Fe(CO)<sub>5</sub> erfordert wird (Mond und Quincke, Ch. N. 63. 501). Nach Berthelot (C. r. 112. 1343) wirkt CO auf Fe in seiner am leichtesten angreifbaren Form schon bei 45° ein und das mit dem Dampfe der Verbindung beladene Gas brennt mit leuchtender Flamme, die ein charakteristisches Spectrum zeigt.

Ueber Erscheinungen, welche auf die Bildung von Eisen- (und Ni-)Karbonyl in der metallurgischen Praxis hindeuten, siehe Garnier (C. r. 113. 89).

Aus Eisenamalgam dargestelltes Fe scheint bei Dunkelrothglut CO zu absorbiren. Dabei ist Schwärzung durch abgeschiedenen C und Bildung von etwas CO<sub>2</sub> zu bemerken (Guntz, O. r. 114. 115).

**Eisenpentakarbonyl** Fe(CO)<sub>5</sub>. Man lässt feinvertheiltes Fe 24 Stunden bei gewöhnlicher T. in einer Atmosphäre von CO stehen und erh. dann auf 120°. 100 Thle. Fe liefern so 1 Thl. der Verbindung. Bernsteingelbe Flüss. vom Sied. 102,8°, SG. 1,4666, D. 6,5, erstarrt bei -21°, wird von HNO<sub>3</sub>, Cl und Br zerstört, von verd. Säuren nicht angegriffen, von alkoholischen Alkalien zu rother sich an der Luft rasch zersetzender Flüss. gelöst (Mond und Langer, Ch. N. 64. 294).

**Eisenheptakarbonyl** Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub> entsteht neben CO aus Fe(CO)<sub>5</sub> durch Einwirkung des Lichtes in goldfarbigen Kryst. In fast allen Lösungsmitteln unlösl., nicht unzersetzt flüchtig; zerfällt beim Erhitzen in Fe, CO und Fe(CO)<sub>5</sub>. Verhält sich gegen Reagentien wie Fe(CO)<sub>5</sub> (Mond und Langer, Ch. N. 64. 294).

**Ferrokarbonat** FeCO<sub>3</sub>; MG. 115,73; enthält in 100 Thln. 62,07 FeO, 37,93 CO<sub>2</sub>, findet sich natürlich als Spatheseisenstein oder Eisenspath, rhomboëdrisch, hemiëdrisch, isomorph mit Kalkspath, meist in isomorpher Mischung mit MnCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> und durch Eisenhydroxyd gefärbt vorkommend. Ist auch im Thoneisenstein und Kohleneisenstein enthalten. Wurde von Sénarmont (C. r. 28. 693) als grauweisses, aus mikroskopischen Rhomboëdern bestehendes Krystallpulver durch 36stündiges Erhitzen von Eisenvitriollsg. mit NaHCO<sub>3</sub> auf 150° und darüber, ferner aus FeCl<sub>2</sub> und CaCO<sub>3</sub> bei 200° gewonnen, und zwar um so weniger veränderlich und um so lichter, je höher die Darstellungst. An feuchter Luft oxydirt es sich sehr langsam zu hydratischem Eisenoxyd, durch KOH in höherer T. entsteht Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und CO, durch Erhitzen bei Luftabschluss CO<sub>2</sub>, CO und magnetisches, wenn ohne Zutritt von Luft erkaltet, pyrophorisches Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Im Chlorstrome wird je nach der Menge des Cl in der Hitze entweder bloss CO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> oder neben dem letzteren auch FeCl<sub>2</sub> gebildet (Wöhler, A. 29. 253). Wird durch NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. in der Wärme (Terreil, Bl. [2] 9. 441) gelöst und von verd. Säuren schwer angegriffen.

Wasserhaltiges Ferrokarbonat FeCO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O findet sich natürlich in weissen, amorphen Stücken, gegen O beständig, von Säuren schwer angreifbar (Massieu, J. 1864. 861). Durch Füllen einer Ferrosalzlsg. mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Auswaschen und Trocknen bei Luftausschluss als grünweisses oder weisses, schweres, an der Luft durch Oxydation zu hydratischem Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, weiterhin Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sich anfangs dunkelgrün, dann braun färbendes Pulver darzustellen. Genauere Vorschriften zur Darstellung bei: Schmidt (Repert. 16. 235; 41. 279, 265; 61. 210; 67. 270), Klauer (A. 10. 86), Bole (Berl. Jahrb. 33. 1. 124), Fölk (Br. Arch. 38. 149), Vallet (J. Pharm. 24. 189), Wittstein (Buchn. Repert. 25. 65), Buchholz und Döbereiner (A. P. [2] 43. 8), Arcularius (A. P. [2] 35. 36), Mohr (Comment. zur 6. Aufl. Pharmac. bor. 394). Mitunter bei der freiwilligen Oxydation an der Luft verglimmend. Im Allgemeinen leichter angreifbar als das H<sub>2</sub>O-freie Salz, sonst sich wie dieses verhaltend.

**Ferrobikarbonat**, Ferrohydrokarbonat, ist nur in wässriger Lsg. bekannt, wie sie erhalten wird, wenn man Fe oder  $\text{FeCO}_3$  mit  $\text{CO}_2$  enthaltendem  $\text{H}_2\text{O}$  unter gewöhnlichem oder stärkerem Druck in der Kälte zusammenbringt (Hauer, J. pr. 81. 391; Wagner, Fr. 6. 167). Solche Lsgn. finden sich in der Natur als sogen. Stahlwässer. Sie scheiden an der Luft braunes Eisenhydroxyd unter Abgabe von  $\text{CO}_2$  aus und werden durch  $\text{H}_2\text{S}$  nach Vauquelin (J. Pharm. 13. 266) nur bei Luftzutritt nach mehreren Stunden und nur in dem Maasse schwarz gefällt, als sie durch Aufnahme von O und Entweichen von  $\text{CO}_2$  zersetzt werden.

**Ferrikarbonat**  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (?), aus verd. Lsgn. von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kalt gefällt und kalt gewaschen, neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet;  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (?), das vorige bei  $100^\circ$  getrocknet;  $9\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (?), aus verd. Lsg. von  $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_6$  kaltgefällt (Wallace, J. 1868. 71);  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (?) aus  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  und Ammoniumkarbonat. lufttrocken;  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (?), ebenso bei  $100^\circ$  getrocknet (Barat, J. 1850. 69);  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (?) aus Eisenkaliumalaun mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kalt gefällt, nur scharf gepresst (Parkmann, J. 1862. 49). Nach Soubeiran (A. ch. 44. 326) enthält das durch lang andauernde Einwirkung der Luft auf gefälltes Ferrokarbonat entstehende Produkt neben  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  auch  $\text{CO}_2$ . Nach Gmelin (Handbuch 1875. III. 321) enthält die aus Ferrinitrat durch  $\text{K}_2\text{CO}_3$  erhaltene Fällung nach vollständigem Auswaschen mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  nur Eisenhydroxyd und kein Ferrikarbonat.

**Ferrosulfokarbonat**, Schwefelkohlenstoffeisensulfür, entsteht nach Berzelius als weinrothes, allmählich nachdunkelndes Gemisch beim Zusammenbringen von Ferrosalzlsgn. mit einer Lsg. von  $\text{CaCS}_2$ , bei Ueberschuss von Ferrosalz als dunkler, bei  $100^\circ$  allen  $\text{CS}_2$  abgebender Niederschlag (Löw, Pharm. Vierteljahrschr. 14. 37).

**Ferrisulfokarbonat**, Schwefelkohlenstoffeisensulfid, dunkelrother Niederschlag, aus der Lsg. eines Ferrisalzes durch  $\text{CaCS}_2$  gefällt; spaltet sich bei gelindem Erhitzen in  $\text{CS}_2$  und einen Rückstand, der bei höherer T. in S und FeS zerfällt (Berzelius).

**Ferrocyanid**. Konnte bisher nicht dargestellt werden.  $\text{FeSO}_4$  gibt mit KCN einen K-haltigen Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung (Fresenius, A. 106. 210), nach Städeler beiläufig  $\text{KFe}_2(\text{CN})_5$  (A. 151. 1). Nach Berzelius (Schw. 30. 28) soll  $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , bei Luftabschluss erh.,  $\text{Fe}(\text{CN})_2$  hinterlassen. Ebenso nach Posselt (A. 42. 166)  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Nach Robiquet soll es bei Reduktion von Berlinerblau durch  $\text{H}_2\text{S}$  oder feinvertheiltes Fe entstehen.

**Ferricyanid** entsteht nicht durch Einwirkung von KCN auf gelöste Ferrisalze. KCN und  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  liefern Eisenhydroxyd (Fresenius, Haidlen, A. 43. 133).

Hingegen ist eine grosse Zahl von Verbindungen bekannt, die ihrer empirischen Zusammensetzung nach als Doppelverbindungen vom Typus  $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot \frac{4}{x} \text{M}(\text{CN})_x$  oder  $\text{Fe}_2(\text{CN})_6 \cdot \frac{6}{x} \text{M}(\text{CN})_x$  betrachtet werden könnten, wenn nicht ihr gesamtes chemisches Verhalten nöthigte, sie als Salze von Fe und CN enthaltenden Säuren, der vierbasischen Ferrocyanwasserstoffsäure  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  und der sechsbasischen Ferri-

cyanwasserstoffsäure  $H_6(Fe_2)(CN)_{12}$  anzusehen. Erlenmeyer (Lehrb. d. org. Chem. 1867. 148) nimmt in diesen Verbindungen das drei-

werthige Radikal  $C_3N_3 = \begin{array}{c} | \\ C=N-C \\ | \\ N=C-N \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} N-N-N \\ || \quad | \quad || \\ C-C-C \\ | \quad | \quad | \end{array}$  in folgender Weise

an Fe und H bezw. Metall gebunden an:  $(H_2=C_3N_3)_2=Fe$ , Ferro-

cyanwasserstoff;  $H-C_3N_3 \gg Fe-Fe \ll C_3N_3-H$  Ferricyanwasserstoff.

Die Betrachtungsweise Blomstrand's (Chemie der Jetztzeit. 1869. 313), auf die bei der hier gebotenen Kürze nicht näher eingegangen werden kann, unterscheidet sich von der Erlenmeyer's unter Anderem wesentlich auch durch die Annahme, dass sowohl das intraradikale Fe als auch die extraradikalen Metallatome direkt an den N der Cyan-

cyanverbindungen das Radikal  $\begin{array}{c} CN- \\ | \\ -NC \quad \diagup \quad \diagdown \quad CN- \\ | \quad \quad \quad | \\ -NC \quad \diagdown \quad \diagup \quad CN- \\ | \\ CN- \end{array}$  an, in welchem bei

den Ferrocyaniden zwei, bei den Ferricyaniden drei Stickstoffvalenzen durch Fe gesättigt sind, und erblickt in der Existenz von Müller's (C. r. 104. 992) Carbonylferrocyanalkalium  $FeCO(CN)_5$ , nach Friedel

$\begin{array}{c} CNK \\ | \\ Fe \quad \diagup \quad \diagdown \quad CNK \\ | \quad \quad \quad | \\ -NC \quad \diagdown \quad \diagup \quad CNK \\ | \\ CO \end{array}$  eine Stütze für die Richtigkeit seiner Ansicht.

Man unterscheidet zwei Reihen von Eisencyanverbindungen: Ferrocyanide und Ferricyanide. Erstere sind durch oxydirende Agentien wie  $HNO_3$ , Halogene u. s. w. in die letzteren und diese durch Reduktionsmittel in jene überführbar. Von beiden Reihen sind nur die Alkalisalze leicht, die der Erdalkalisalze schwer in  $H_2O$  lösl. Konz. HCl schlägt aus der konz. Lsg. der Alkalisalze beider Reihen die entsprechenden Eisencyanwasserstoffsäuren nieder, Lsgn. von Schwermetallsalzen liefern oft charakteristisch gefärbte Niederschläge, in verd. Säuren nicht lösl., meist alkalihaltig. Beim Kochen mit Alkalien wird das Schwermetall dieser Eisencyansalze durch Alkalimetall ersetzt. Beim Kochen der Eisencyanalkalisalze mit verd.  $H_2SO_4$  wird nur ein Theil des CN in HCN, der andere in ein unlösl. Eisendoppelcyanid übergeführt. Das Fe in allen diesen Verbindungen lässt sich, soweit es dem beständigen Atomkomplexe  $Fe(CN)_6$  oder  $Fe_2(CN)_{12}$  angehört, durch die gewöhnlichen Reaktionen nicht nachweisen: Schwefelalkali bildet kein FeS, Alkalien kein  $Fe_2(OH)_6$  u. s. w.

**Ferrocyanwasserstoffsäure**  $H_4Fe(CN)_6$ . Wurde in theilweise zersetztem Zustande und auch sonst verunreinigt von Porret (Schw. 26. 224) durch Versetzen von Blutlaugensalzlsg. mit soviel Weinsäure als

zur Bildung von saurem Kaliumtartrat nöthig, und Eindampfen des Filtr. im Vakuum, oder in derselben Weise und gleichfalls nicht ganz unzersetzt aus Ferrocyanbaryum und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , von Berzelius aus Ferrocyanblei oder Ferrocyan kupfer durch Zersetzung mit  $\text{H}_2\text{S}$  unter  $\text{H}_2\text{O}$  (Schw. 30. 44) dargestellt. Die Zersetzung, die beim Eindampfen der wässerigen Lsg. der Säure im Vakuum immer eintritt, umging Porret durch Zusatz von Ae., der selbst in geringer Menge zugesetzt, die freie Säure aus ihrer Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  oder in Alk. in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen fällt. Nach seinem von Dollfuss modifizirten Verfahren sättigt man eine konz. Lsg. von  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  mit Ae., fügt  $\text{HCl}$  im Ueberschusse zu, löst den Niederschlag wiederholt in  $\text{H}_2\text{O}$  und fällt jedesmal mit Ae. aus. Die Fällung wird mit Ae.-Alk. gewaschen (Posselt, A. 42. 163; Dollfuss, A. 65. 224). Liebig (A. 87. 127) versetzt kalt ges. Blutlaugensalzlsg. mit gleichem Vol. rauchender  $\text{HCl}$  in kleinen Portionen, löst den Niederschlag in Alk. und überschichtet mit Ae. 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen bei  $14^\circ$  15 Thle. Säure (Joannis, A. ch. [5] 26. 514). Llösl. in Alk., unlösl. in Ae. Nach ihrem elektrischen Leitungsvermögen ist die Verbindung vierbasisch, denn das molekulare Leitungsvermögen nähert sich auf  $\text{H}_4\text{Fe}_2(\text{CN})_6$  berechnet mit zunehmender Verdünnung dem für vierbasische Säuren charakteristischen Maximum (Ostwald, J. pr. N. F. 32. 307).  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  ist eine starke Säure und lässt sich mit Phenolphthaleïn scharf titriren (Ostwald). Sie zersetzt Karbonate sowie die Salze der Essig-, Oxal- und Weinsäure und schmeckt und reagirt in wässriger Lsg. stark sauer. Zerfällt bei  $400^\circ$  in  $\text{HCN}$  und die Verbindung  $\text{HFe}(\text{CN})_5$ , beim Erhitzen mit  $\text{H}_2\text{O}$  unter Luftabschluss in  $\text{HCN}$  und eine gelbe kryst. Substanz  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2\text{H}_2\text{O}$  (?); bei Zutritt von Luft entsteht eine kryst. blaue Verbindung  $\text{Fe}(\text{CN})_2 + \text{H}_2\text{O}$ ; Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  liefert in der Hitze bei Luftabschluss eine gelbe, bei Luftzutritt eine blaue Substanz (Etard und Bémont, J. 1884. 475). Posselt hält die beim Erhitzen der wässrigen Lsg. unter Luftausschluss entstehende Substanz für ein Eisencyanür, Carius und Reimann für ein saures Ferrosalz der Ferrocyan-eisenwasserstoffsäure  $\text{FeH}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ , Erlenmeyer für Ferroferrocyanid  $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Trocken hält sich die Ferrocyanwasserstoffsäure unverändert, feucht wird sie an der Luft zu Berlinerblau oxydirt, nach Carius und Reimann entsprechend der Gleichung  $7\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2\text{O} = 24\text{HCN} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_7(\text{CN})_{18}$ . Schneller erfolgt diese Umwandlung in wässriger oder alkoholischer Lsg. (Carius und Reimann, A. 113. 39). Bis  $100^\circ$  unverändert, zerfällt sie oberhalb dieser T. in  $\text{HCN}$  und ein graugelbes Eisencyanür, welches bei weiterem Erhitzen oft unter Feuererscheinung in eine schwarze, C, Fe und N enthaltende Substanz umgewandelt wird. In konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst sie sich unverändert; zieht diese Lsg. an der Luft Feuchtigkeit an, so scheidet sich eine in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. kryst. Verbindung von Ferrocyanwasserstoff und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus (Berzelius). Die Lösungswärme der festen  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  in viel  $\text{H}_2\text{O}$  beträgt nach Joannis bei  $10^\circ + 0,4$  Cal. Bei der Neutralisation verhält sie sich thermisch wie eine starke vierbasische Säure (C. r. 94. 725; B. 1884. 917; vergl. Berthelot, C. r. 78. 1085).



**Ferrocyankalium.**

Gelbes Blutlaugensalz. Kaliumeisencyanür.

$$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}; \text{MG. } 421,76: 100 \text{ Thle. enthalten } 13,25 \text{ Fe, } 37,02 \text{ K, } 36,96 \text{ CN, } 12,77 \text{ H}_2\text{O.}$$

Geschichtliches. Wurde zuerst von Macquer 1749 aus Berlinerblau durch KOH erhalten. Sage (Mineralogie docimastique 1772) und Bergmann (Anmerkungen zu den von Bergmann herausgegebenen Vorlesungen Scheffer's 1775) erwähnen die Möglichkeit seiner Darstellung auf trockenem Wege. Beaumé und Berthollet wiesen 1773 die Gegenwart von Fe im Salze nach.

Um das Jahr 1825 erscheint das gelbe Blutlaugensalz zum erstenmale im Handel (Bolley-Birnbaum's Handb. der chem. Technologie. Die Fabrikation chemischer Produkte aus thierischen Abfällen von Dr. Fleck. II. Aufl. 85).

Bildung und Darstellung.  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  entsteht durch Einwirkung von überschüssigem KCN auf Ferrosalze in wässriger Lsg. (Fresenius, Haidlen, A. 43. 133) oder auf frisch gefälltes FeS bei Gegenwart von KOH (Liebig, A. 38. 20);  $\text{FeX}_2 + 6\text{KCN} = \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2\text{KX}$ ; unter Entwicklung von H bei Luftabschluss, ohne diese bei Luftzutritt bei Einwirkung einer kochenden Lsg. von KCN auf feinvertheiltes Fe:  $6\text{KCN} + \text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2\text{KOH} + \text{H}_2$ ;  $6\text{KCN} + \text{Fe} + \text{H}_2\text{O} + \text{O} = \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2\text{KOH}$  (Geiger, A. 1. 60). Kann im Kleinen durch Eintragen von Berlinerblau in heisse KOH- oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lsg., so lange noch Farbumschlag von Blau in Braun stattfindet, gewonnen werden:  $\text{Fe}_3(\text{CN})_{18} + 12\text{KOH} = 3\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ .

Im Grossen wird das gelbe Blutlaugensalz durch Schmelzen thierischer Abfälle mit Pottasche und Fe in eisernen Gefässen. Auslaugen und Reinigen der aus den Laugen ausschliessenden Krystalle durch Umkryst. gewonnen. Wegen der Unbeständigkeit des Ferrocyankaliums bei der T. dieser Schmelze muss angenommen werden, dass es sich erst beim Lösen der geschmolzenen Masse in  $\text{H}_2\text{O}$  bildet (Liebig, A. 38. 20) und zwar, wie Liebig sowie Hoffmann (A. ch. 113. 81) gezeigt haben, durch gleichzeitige Einwirkung des zuerst entstandenen KCN und des  $\text{H}_2\text{O}$  auf das Fe (siehe oben) und namentlich das FeS und die Kaliumeisensulfide, die in der Schmelze immer vorhanden sind. Der S dieser Sulfide stammt theils aus den verwendeten organischen Substanzen (Hufe, Klauen, Horn-, Haut-, Lederabfälle), theils aus dem Kaliumsulfat der Pottasche, welches durch die Kohle zu Kaliumsulfid reduziert wird. Daneben entstehen Sulfocyankalium und cyansaures Kalium, von jenem 7 bis 19% vom Gewichte des Blutlaugensalzes, von diesem nur geringe Mengen. Playfair (Ch. C. 1891. II. 399) gewinnt Ferrocyankalium und andere Ferrocyanide durch Erhitzen der entsprechenden Sulfocyane mit einem Gemenge von Fe und Pb oder Zn. (Bezüglich der technischen Darstellung siehe Knapp's Technologie; Bolley-Birnbaum, Technologie, neue Folge, 1. Lieferung, die Fabrikation chemischer

Produkte aus thierischen Abfällen, 2. Aufl.; Habich, J. 1856. 794; Brunquell, 1856. 794; Karmrodt, J. 1857. 625; Nöllner, A. 108. 8; Hoffmann, A. 113. 81). Das käufliche Ferrocyankalium enthält oft  $K_2SO_4$ . Davon ist es durch Umkryst. zu befreien oder man fällt aus der Lsg. des Präparats die  $SO_3$  durch Blei- und Bariumacetat und aus dem Filtr. der unlösl. Sulfate das Blutlaugensalz durch Alk.

Eigenschaften. Das Salz kryst. in zitronen- bis orangegelben, durchsichtigen oder bloss durchscheinenden, scheinbar tetragonalen Kryst. (Bunsen), monoklin (Wyrubow, A. ch. [4] 16. 294) vom SG. 1,833 (Thomson), 1,860 (Schiff, A. 113. 199), 2,052 (Buignet, J. 1861. 15). Die Lsg. zeigt bei  $15^\circ$  das den Procentgehalten untergeschriebene SG. (Schiff, A. 113. 199).

% $K_4Fe(CN)_6$	19,1	12,8	8,5	6,4	4,25	2,12
SG. . . . .	1,1211	1,0786	1,0512	1,0380	1,0243	1,0121.

Eine bei  $15^\circ$  gesättigte wässrige Lsg. enthält im Liter 258,775 g Salz und hat das SG. 1,14409 bei  $15^\circ$  (Michel und Krafft, J. 1854. 296). Unlösl. in Alk. Hinterlässt beim Glühen KCN und  $FeC_2$ , während N entweicht (Berzelius), KCN, Fe,  $Fe_3O_4$  und C (Terreil, J. 1876. 410). Bei vorsichtigem Erhitzen im Vakuum tritt Zerfall ein in KCN und Williamsons Salz nach:  $2K_4Fe(CN)_6 = 6KCN + [Fe(CN)_6]FeK_2$  (Etard und Bémont, J. pr. [2] 31. 430). Die Schmelze mit Pottasche liefert KCN neben KCNO und Fe nach:  $K_4Fe(CN)_6 + K_2CO_3 = 4KCN + 2KCNO + Fe + CO_2$  (Liebig). Zersetzung mit  $NH_4Cl$ -Lsg. in der Kochhitze:  $2K_4Fe(CN)_6 + 6NH_4Cl = K_2Fe[Fe(CN)_6] + 6NH_4CN + 6KCl$ , mit  $NH_4Cl$  in der Kälte:  $K_4Fe(CN)_6 + 5NH_4Cl = K(NH_4)_3Fe(CN)_6 \cdot 2NH_4Cl + 3KCl$  (Etard und Bémont, J. pr. [2] 31. 431; Wyrubow, A. ch. [4] 16. 284). Wird durch  $HgO$  in der Kochhitze vollständig zersetzt unter Bildung von  $Hg(CN)_2$ ,  $Hg$ ,  $Fe_2(OH)_6$  (Rose, Fr. 1. 300). Einwirkung von verd.  $H_2SO_4$  in der Kochhitze:  $2K_4Fe(CN)_6 + 3H_2SO_4 = 6HCN + K_2Fe[Fe(CN)_6] + 3K_2SO_4$  (Wittstein, J. 1855. 437; Aschoff, J. 1861. 338), von konzentrierter  $H_2SO_4$  in der Hitze:  $2K_4Fe(CN)_6 + 12H_2SO_4 + 12H_2O = 3K_2SO_4 + 2FeSO_4 + 6(NH_4)_2SO_4 + 12CO$  (Fownes, A. 48. 38). Oxydationsmittel führen gelbes Blutlaugensalz in rothes über, so:  $H_2O_2$ ,  $KMnO_4$ ,  $Cl$ ,  $Br$  (Brodie, P. A. 120. 302; Weltzien, A. 138. 142), Ferrisalze in der Kälte allmählich, beim Kochen rasch (Williamson, A. 57. 239; Skraup, A. 86. 380),  $Fe_2(OH)_6$  bei Abwesenheit von freiem Alkali. J bildet eine unbeständige Verbindung;  $HNO_3$  bildet in der Wärme erst rothes Blutlaugensalz und weiterhin Nitroprussidwasserstoffsäure. Wird bei der Elektrolyse in Ferricyankalium, weiterhin in KCN und  $C_3N_2$  umgewandelt (Schlagdenhauffen, J. 1863. 305; Schönbein, J. pr. 30. 145; Smee.). Volumetrische Bestimmung mittelst  $KMnO_4$  siehe De Haën (A. 90. 160), unter Zusatz einer Spur Ferrisalzlg. Gintl (Z. 1867. 572). Bildungswärme aus  $6C + 6N + Fe + 2K_2 = 218,2$  Cal. für die feste Verbindung, aus  $6CN + Fe + 2K_2 = 464,2$  Cal. die Bildung bei der Neutralisation von  $H_4Fe(CN)_6$  ist von einer Wärmeentwicklung im Betrage von  $+54,0$  Cal. begleitet (Berthelot, C. r. 78. 1085; Ch. C. 1874. 320), während Joannis für den Neutralisationsprozess  $H_4Fe(CN)_6$  aq.  $+ 4KOH$  aq. 4. 13,87 Cal. findet (C. r. 94. 725). Ferrocyankalium ist nicht giftig.

Gelbes Blutlaugensalz dient zur Darstellung anderer Cyanverbindungen, darunter der Blausäure, des Berlinerblau, des Ferrocyankupfers (Hatchett's Braun), mit Zucker und Nitraten oder  $\text{KClO}_3$  gemengt als Explosiv (Augendre, C. r. 30. 172; Pohl, J. 1860. 695), zum Härten von Stahl, in der analytischen Chemie zum Nachweis von Fe, Cu, Eiweiss, Alkaloiden u. s. w.

**Ferrocyannatrium**, Natriumeisencyanür  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 12\text{H}_2\text{O}$  entsteht — jedoch in geringer Ausbeute — aus thierischen Abfällen durch Schmelzen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , aus Berlinerblau durch Kochen mit Natronlauge, aus Ferrocyanblei durch Kochen mit Sodaslg., nach Reindel (J. pr. 102. 43) aus Ferricyankupfer und  $\text{Na}_2\text{S}$  nach:  $\text{Cu}_3\text{Fe}_2(\text{CN})_{12} + 4\text{Na}_2\text{S} = 3\text{CuS} + \text{S} + 2\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , endlich durch Neutralisation von  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  mit  $\text{NaOH}$ . Durchsichtige, hellweingelbe, spröde, im Gegensatz zu  $\text{K}_4\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}$  nicht spaltbare Prismen (Bunsen, P. A. 36. 413), nach Pebal (A. 233. 160) normal mit  $10\text{H}_2\text{O}$ , sehr llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , leicht verwitterbar. —  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 9\text{H}_2\text{O}$  kryst. in langen, monoklinen Nadeln nach Zusatz von Alk. zur wässerigen Lsg. bis zur Trübung.

**Ferrocyanammonium**, Ammoniumeisencyanür  $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ , aus der Säure und  $\text{NH}_3$  (Etard und Bémont l. c.) oder  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  auch aus  $\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  und Verdunsten der erhaltenen Lsgn. im Vakuum. Zersetzt sich beim Verdampfen der wässerigen Lsg. an der Luft, sowie beim Erhitzen des festen Salzes in  $\text{Fe}(\text{CN})_3$  (?) und  $\text{NH}_4\text{CN}$ . in ersterem Falle unter rasch eintretender Blaufärbung des Rückstandes (Bunsen). Berzelius erhielt das Salz  $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{H}_2\text{O}$ . Bildet mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  das Doppelsalz  $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$  (Etard und Bémont l. c.).

**Ferrocyancalcium**  $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 12\text{H}_2\text{O}$ , aus der Säure durch Neutralisation oder aus Berlinerblau und Kalk; blassgelbe, schiefe, trikline Prismen. Sehr llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ . 1 Thl. löst sich bei  $90^\circ$  in 0,66 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ . Verliert bei  $40^\circ$   $11\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , den Rest schwieriger (Berzelius, Wyrubow, A. ch. [4] 16. 301).

**Ferrocyanstrontium**  $\text{Sr}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 15\text{H}_2\text{O}$ , aus der Säure und  $\text{SrCO}_3$ ; monokline, sechsseitige Säulen, meist tafelförmig ausgebildet; verliert an der Luft  $7\frac{1}{2}$  (Bette, A. 22. 148) oder 8 (Berzelius), auf dem Wasserbade  $14\text{H}_2\text{O}$ ; llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , wlösl. in Alk. Wyrubow (A. ch. [4] 16. 287; 21. 271) beschreibt ein triklin kryst. Salz mit  $8\text{H}_2\text{O}$ .

**Ferrocyanbarium**  $\text{Ba}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht wie das Cd-Salz; kleine, gelbe, platte, vierseitige, rechtwinkelige Prismen, verliert bei  $40^\circ$   $5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ; 1 Thl. löst sich bei  $15^\circ$  in 1000, bei  $75^\circ$  in 100 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  (Berzelius, Bunsen, Henry, Wyrubow, A. ch. [4] 16. 291).

**Ferrocyanmagnesium**  $\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 10\text{H}_2\text{O}$  entsteht wie das Ca-Salz; schwach gelbliche, kleine, sternförmig gruppirte Nadeln, an der Luft unveränderlich, lösl. in 3 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  (Bette, A. 22. 152; 123. 115).

**Ferrocyanzink**  $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 6\text{H}_2\text{O}$  (Wyrubow);  $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$  (Schindler),  $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 4\text{H}_2\text{O}$  (Wyrubow, A. ch. [5] 8. 485).

**Ferrocyanblei**  $\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$  (Berzelius, Tissier, C. r. 45. 232; J. 1857. 272).

**Ferrocyankupfer**, Hatchett's Braun  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 10\text{H}_2\text{O}$  (Wyrubow, A. ch. [5] 8. 453).  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 7\text{H}_2\text{O}$  wird nur aus der Säure und  $\text{CuSO}_4$  alkalifrei erhalten (Rammelsberg, J. 1847 und

1848. 473; vergl. Graham, J. 1861. 76).  $(\text{Cu}_2)_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  (Fehling, Handw. III. 242).

**Ferrocyan Silber**  $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{H}_2\text{O}$  (Wyrubow, A. ch. [5] 8. 445; Bloxam, J. 1883. 1596; Weith, Z. 1869. 381).

**Ferrocyanaluminium**  $\text{Al}_4\text{Fe}_3(\text{CN})_{18} + 17\text{H}_2\text{O}$  (Tissier, J. 1857. 272; Wyrubow, A. ch. [5] 18. 446).

**Manganferrocyanid**  $\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 7\text{H}_2\text{O}$  (Wyrubow).

**Zinnferrocyanid**  $\text{Sn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 4\text{H}_2\text{O}$  (Wyrubow, A. ch. [5] 8. 458).  $\text{Sn}_5[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 + 18\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (?) (Wyrubow).  $\text{Sn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4 + 25\text{H}_2\text{O}$  (?) (Wyrubow).

**Antimonferrocyanid**  $\text{Sb}_4\text{Fe}_5(\text{CN})_{30} + 25\text{H}_2\text{O}$  (Atterberg, Bl. 24. 256).

**Wismuthferrocyanid**  $\text{Bi}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 5\text{H}_2\text{O}$  (?) (Wyrubow).  $\text{Bi}_4\text{Fe}_5(\text{CN})_{30}$  (Muir, J. 1877. 282).

**Ferrocyanide, welche ausser Fe zwei Metalle enthalten:**  $\text{NaK}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 4\text{H}_2\text{O}$  (Reindel, J. 1855. 439; Z. 1868. 93).  $\text{Na}_2\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 8\text{H}_2\text{O}$  (Reindel, Z. 1867. 288).  $\text{Na}_3\text{KFe}(\text{CN})_6 + 9\text{H}_2\text{O}$  (Reindel, Z. 1868. 601).  $\text{Na}_3\text{KFe}(\text{CN})_6 + 12\text{H}_2\text{O}$  (Wyrubow, Bl. 12. 99).

$(\text{NH}_4)_3\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$  aus 20 Thln. Ferridecyanalkium, 1 Thl. Traubenzucker und überschüssigem  $\text{NH}_3$  (Reindel, J. 1855. 438). —  $(\text{NH}_4)_2\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$  aus  $\text{K}_2\text{BaFe}(\text{CN})_6$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (Reindel, J. 1867. 370).  $(\text{NH}_4)_3\text{KFe}(\text{CN})_6 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$  aus konz. Lsgn. von  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in der Kälte (Etard und Bémont, J. pr. [2] 31. 431).

$\text{Na}_6\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  (Wyrubow, A. ch. [4] 21. 283).

$\text{K}_2\text{SrFe}(\text{CN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$  (Wyrubow, A. ch. [4] 21. 276).

$\text{CaSrFe}(\text{CN})_6 + 10\text{H}_2\text{O}$  (Wyrubow).

$\text{K}_2\text{BaFe}(\text{CN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$  (Bunsen);  $\text{K}_2\text{BaFe}(\text{CN})_6 + 5\text{H}_2\text{O}$  (Wyrubow, A. ch. [4] 21. 279).

$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 12\text{H}_2\text{O}$  (Wyrubow).

$\text{K}_2\text{CdFe}(\text{CN})_6 + \text{H}_2\text{O}$  (Herrmann, A. 145. 237, vergl. Wyrubow, A. ch. [5] 8. 449 und Tissier, C. r. 45. 232) oder  $\text{K}_6\text{Cd}_5[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4 + 11\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{K}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6 + \text{H}_2\text{O}$  (Schulz, J. 1856. 437; Wyrubow).

$\text{K}_2\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  (Reindel, Z. 1868. 601; vergl. Rammelsberg).  $\text{K}_2\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (Schulz).  $\text{K}_3\text{Cu}_3\text{Fe}(\text{CN})_7 + 4\text{H}_2\text{O}$  (Bolley, A. 106. 228).  $\text{K}_3\text{Cu}_3\text{Fe}(\text{CN})_7 + 5\text{H}_2\text{O}$  (Wonfor, J. 1862. 233).  $\text{K}_3\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_7 + 6\text{H}_2\text{O}$  (Wyrubow).

$\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{Na}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{NH}_4\text{CuFe}(\text{CN})_6$  (Schulz, J. pr. 68. 257).

$5\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 4\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 4\text{H}_2\text{O}$  (Wyrubow).

$\text{KBiFe}(\text{CN})_6 + 4$  oder  $7\text{H}_2\text{O}$  (Tissier, Atterberg).

Additionsprodukte der Ferrocyanide:  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (Bunsen, P. A. 34. 134, Monthiers, J. 1847 und 1848. 473).

$\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 8\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (Monthiers).

$\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 6\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  (Tissier).

$\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (Wyrubow);  $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2\text{NH}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  (Gintl, J. 1869. 322).

$\text{Na}_2\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 4\text{KNO}_3$  (Martius, Z. 1867. 319, Wyrubow).

$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3\text{Hg}(\text{CN})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (Kane, A. 35. 357; Löwe, J. 1857. 273; Bunsen).

**Ferricyanwasserstoffsäure**  $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  oder  $\text{H}_6\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}$  entsteht aus  $\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Gmelin) und Eindampfen des Filtr. im Vakuum oder scheidet sich in braungrünen, glänzenden, dünnen Nadeln auf Zusatz von 2 bis 3 Vol. rauchender  $\text{HCl}$  zu einer kalt gesättigten Lsg. von rothem Blutlaugensalze aus (Schafařík, J. 1863. 308). Llös. in  $\text{H}_2\text{O}$  und in Alk., unlös. in Ae. Zersetzt sich leicht, besonders in wässriger Lsg. unter Bildung einer blauen Verbindung. Nach Rammelsberg (J. pr. [2] 39. 464) liefert das Verfahren von Schafařík ein unreines, K und Verbindungen der Ferrocyanreihe enthaltendes Präparat.

### Ferricyankalium.

Ferridcyankalium, Kaliumeisencyanid, Rothes Blutlaugensalz.

$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  oder  $\text{K}_6\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}$ : MG. 328,85 oder 657,70; 100 Thle. enthalten 16,99 Fe, 35,61 K, 47,40 CN.

**Bildung und Darstellung.** Entsteht durch Einleiten von  $\text{Cl}$  in eine Lsg. von  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  (Gmelin, Schw. J. 34. 325) oder durch Einwirkung von  $\text{Cl}$  auf die nicht ganz entwässerte pulverige Verbindung (technische Methode), bis eine Probe mit  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  keinen blauen Niederschlag liefert. Statt  $\text{Cl}$  verwendet Reichhard (Ch. C. 1869. 967) für je 100 g  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  19 g Br. Die Bildung erfolgt nach:  $2\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{Br}_2 = 2\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2\text{KBr}$ . Vom entstandenen  $\text{KCl}$  oder  $\text{KBr}$  wird durch Kryst. getrennt. Böttger (J. pr. 76. 238) oxydirt gelbes Blutlaugensalz in alkalischer Lsg. mit  $\text{PbO}_2$ , Säuerlich (D. 238. 482) in salzsaurer Lsg.  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ , mit  $\text{KCN}$  gekocht, gibt  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  (Wislicenus, A. 147. 325), wenn dabei im Ueberschusse vorhanden,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Kassner (Ch. Z. 13. 1701; Ch. C. 1891. I. 255) schlägt vor, zur Oxydation von  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  bleisaures Calcium  $\text{CaPbO}_4$  und  $\text{CO}_2$  anzuwenden. Dabei entsteht ein Gemenge von  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{PbCO}_3$ , welches durch Glühen an der Luft immer wieder Calciumplumbat liefert.

**Eigenschaften.** Dunkelrothe, rhombische mit Kobalti- und Manganicyankalium isomorphe (Schabus, J. 1850. 359; Handl, J. 1859. 276), nach Kopp monokline Prismen oder hyacinthrothe Nadeln, die goldgelbes Pulver liefern. SG. 1,8004 (Schabus), 1,845 (Wallace, J. 1854. 378), 1,849 (Schiff, A. 113. 199), 1,817 (Bougnat, J. 1861. 15). Löslichkeit in  $\text{H}_2\text{O}$  nach Wallace:

Bei . . . . .	4,4°	10°	15,6°	37,8°	100°	104,4°
löst sich 1 Thl. in Theilen $\text{H}_2\text{O}$	3,03	2,73	2,54	1,70	1,29	1,21

Wird durch Alk. aus der wässrigen Lsg. gefällt. In absol. Alk. unlös., in verdünnterem lös.

SG. der wässrigen Lsgn. bei 13° (Schiff, A. 113. 199):

%-Gehalt	3,06	6,1	9,2	12,2	18,33	27,5
SG. . . .	1,0158	1,0320	1,0492	1,0668	1,1026	1,1630.

Selbst geringe Mengen färben das  $\text{H}_2\text{O}$  intensiv gelb. Optische Eigenschaften der Kryst. siehe Schabus (J. 1850. 165; Beer 1851. 173).

Abhängigkeit der Löslichkeit vom Drucke Sorby (J. 1863. 96).  $K_3Fe(CN)_6$  wird in wässriger Lsg. am Lichte theilweise zu  $K_4Fe(CN)_6$ . Dieselbe Umwandlung bewirken:  $H_2O_2$  (Weltzien, A. 136. 166) nur bei Gegenwart von freiem Alkali (Kassner, Ch. Z. 13. 1302).  $H_2S$  (Williamson, A. 57. 237), Alkalisulfide in alkalischer Lsg. (Liesching, J. 1853. 682), KJ (Lenssen, A. 91. 240),  $Na_2S_2O_3$  schon in der Kälte unter Abscheidung von S (Diehl, J. 1860. 79), in der Kochhitze unter Bildung von FeS und Bildung von Rhodankalium (Löwe, J. 1857. 273), frisch gefälltes Ag (Eder, J. pr. [2] 16. 211), Ferrosalze rasch in der Siedhitze (Williamson), nicht in der Kälte,  $Fe(OH)_2$  bei Gegenwart von freiem Alkali, rasch schon bei gewöhnlicher T. (Skraup). Auf die Bestimmung des durch  $K_3Fe(CN)_6$  und HCl aus KJ frei gemachten J haben Lenssen (A. 91. 240) und Mohr (A. 105. 62) ein Verfahren zur volumetrischen Bestimmung von rothem Blutlaugensalze gegründet. Ueber Einwirkung von Cu,  $Cu(OH)_2$ ,  $Pb(OH)_2$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $KClO_3$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $K_2CrO_4$  auf rothes Blutlaugensalz siehe Prudhomme (Ch. C. 1890. II. 784).  $K_3Fe(CN)_6$  ist giftig.

**Ferricyannatrium**  $Na_3Fe(CN)_6 + 2H_2O$  aus  $Na_4Fe(CN)_6$  und Cl; rubinrothe Säulen, zerfliesslich (Bette, A. 23. 124).

**Ferricyanammonium**  $(NH_4)_3Fe(CN)_6 + 6H_2O$  aus  $(NH_4)_4Fe(CN)_6$  und Cl; rubinrothe, rhombische Tafeln, luftbeständig (Bette, Jacquemin, J. 1864. 302). Wird in der Anilinschwärzfärberei verwendet.

**Ferricyancaleium**  $Ca_3[Fe(CN)_6]_2 + 10H_2O$  aus Ferrocyancaleium und Cl; orangerothe Nadeln. an trockener Luft unveränderlich, an feuchter zerfliesslich (Bette).

**Ferricyanmagnesium**, analog dem vorhergehenden Salze darzustellen; rothbraune, amorphe Masse (Bette, A. 23. 124).

**Ferricyanbarium**  $Ba_3[Fe(CN)_6]_2 + 20H_2O$  (Schuler, J. 1873. 330; vergl. Rammelsberg, J. pr. [2] 39. 462).

**Ferricyanblei**  $Pb_3Fe_2(CN)_{12} + 16H_2O$  (Gintl, J. 1869. 323); monoklin, enthält nach Schuler, aus  $H_3Fe(CN)_6$  und  $PbCO_3$  dargestellt,  $4H_2O$  (J. 1878. 330); das Schuler'sche Salz hinterbleibt nach Abdampfen im Vakuum in rothbraunen, in  $H_2O$  leicht löslichen Blättchen; wird in wässriger Lsg. von feinvertheiltem Ag reduziert:  $2Pb_3Fe_2(CN)_{12} + 4Ag = Ag_4Fe(CN)_6 + 3Pb_2Fe(CN)_6$  (Eder, J. pr. [2] 16. 211). Nach Rammelsberg (J. pr. [2] 39. 455) ist das von Gintl aus  $Pb(NO_3)_2$  und  $K_3Fe(CN)_6$  dargestellte Salz nicht Ferricyanblei, sondern  $Pb_3Fe_2(CN)_{12} \cdot Pb(NO_3)_2 \cdot 12H_2O$ . Bleiacetat und Ferricyankalium liefern kein Ferricyanblei, sondern kryst. aus den gemischten Lsgn. unverändert neben einander aus (Rammelsberg).

**Basisches Ferricyanblei**  $Pb_3Fe_2(CN)_{12} \cdot 3Pb(OH)_2 + 11H_2O$  (Schuler).

**Ferricyansilber**  $Ag_3Fe(CN)_6$  (Gintl, J. pr. 108. 109), orange-gelber Niederschlag, lösl. in  $NH_3$  und in  $(NH_4)_2CO_3$ .

**Ferricyanwismuth**  $Bi_3 \cdot 5Fe(CN)_6$  (Muir, J. 1877. 282), lohgelber, amorpher Niederschlag.

**Mercuri- und Mercuroferricyanid**, gelbe Niederschläge.

**Ferricyanmangan**, graubraune, flockige Fällung.

**Ferricyankadmium**, blassgelbe Fällung.

**Ferricyanzink**, gelbbrauner Niederschlag, unlösl. in  $NH_3$  und  $NH_4$ -Salzen.

**Ferricyanide, welche zwei Metalle enthalten**:  $Na_2KFe(CN)_6$ ; rubin-

rothe, rhombische Octaëder; kryst. aus einer heissen Lsg. von 15 Thln.  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  und 12,5 Thln.  $\text{NaNO}_3$  nach dem zuerst sich ausscheidenden  $\text{KNO}_3$  (Reindel, J. 1867. 371; 1869. 320). — Nach Wyrubow (Bl. 12. 98) erhält man auf diese Weise  $\text{NaK}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ . —  $\text{Na}_3\text{K}_3\text{Fe}_2(\text{CN})_{12} + 3\text{H}_2\text{O}$  (Laurent, J. 1849. 291). —  $\text{K}(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  (Schaller, J. 1869. 302) aus  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; Verwendung wie bei  $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ . —  $\text{KCaFe}(\text{CN})_6$  (Mosander, P. A. 25. 391). —  $\text{KBaFe}(\text{CN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$  (Bette, A. 23. 128). —  $\text{KMgFe}(\text{CN})_6$  (Reindel, J. 1868. 302). —  $\text{NH}_4\text{PbFe}(\text{CN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$  (Schuler). —  $\text{KPbFe}(\text{CN})_6 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (Wyrubow, A. ch. [5] 10. 409) enthält nach Schuler  $3\text{H}_2\text{O}$ .

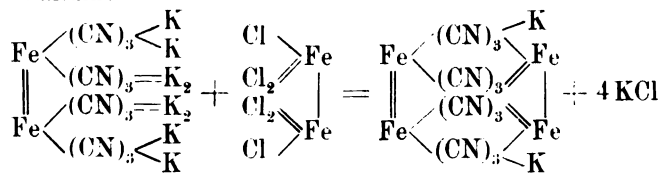
**Additionsprodukte der Ferricyanide:**  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{KJ}$  (Preuss, A. 29. 323; Mohr, A. 105. 58; Blomstrand, J. pr. [2] 3. 207) entsteht durch Lösen von J in Ferrocyankalium. Sehr unbeständig. —  $\text{Cd}_3\text{Fe}_2(\text{CN})_{12} \cdot 6\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (Wyrubow, A. ch. [5] 10. 413). —  $\text{Cd}_3\text{Fe}_2(\text{CN})_{12} \cdot 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  (Wyrubow). —  $\text{Pb}_3\text{Fe}_2(\text{CN})_{12} \cdot \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  (Schuler, Rammelsberg). —  $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{NH}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (Gintl, J. 1869. 321). <sup>II</sup>

**Ferroferrocyanid**  $\text{Fe}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 = \text{Fe}(\text{CN})_2$  wird als graugelbes Pulver erhalten, wenn man Ferrocyanammonium bei Luftabschluss erh. (Berzelius, Schw. 30. 28), entsteht in gleicher Weise aus  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  (Posselt, A. 42. 166) und durch Reduktion von Berlinerblau mittelst  $\text{H}_2\text{S}$  oder Fe (Robiquet). Nach Carius und Reimann ist der aus  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  entstehende Körper  $\text{H}_2\text{FeFe}(\text{CN})_6$ . <sup>II</sup> Nach Erlenmeyer ist er  $\text{Fe}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  und entsteht in zwei Phasen: a)  $2\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 = \text{H}_2\text{FeFe}(\text{CN})_6 + 6\text{HCN}$ ; b)  $\text{H}_2\text{FeFe}(\text{CN})_6 + \text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 = \text{Fe}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 6\text{HCN}$ . <sup>II</sup>

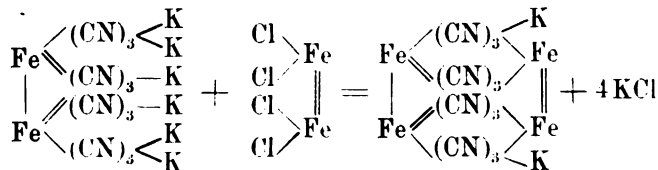
**Kaliumferroferrocyanid**  $\text{K}_2\text{FeFe}(\text{CN})_6$  entsteht als „Rückstand von der Blausäurebereitung“ bei der Darstellung von HCN aus  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  und verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Form unlösl., mikroskopischer, quadratischer, weisser oder grünlichweisser Kryst. Die Bildung vollzieht sich nach Erlenmeyer in folgenden drei Phasen: I.  $2\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 4\text{K}_2\text{SO}_4$ ; II.  $2\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 = \text{H}_2\text{FeFe}(\text{CN})_6 + 6\text{HCN}$ ; III.  $\text{H}_2\text{FeFe}(\text{CN})_6 + \text{K}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{FeFe}(\text{CN})_6 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (Erlenmeyer, Lehrb. d. organ. Chem. 154). Durch Kochen von  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$  erhalten, enthält es 5 bis 8%  $\text{H}_2\text{O}$  und bis 1,2% unauwaschbares  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (Aschoff, A. P. [2] 106. 269). Bläut sich an der Luft und wird durch Oxydationsmittel ( $\text{HNO}_3$ , Cl u. s. w.) in lösl. Berlinerblau  $\text{K}_2(\text{Fe}_2)[\text{Fe}(\text{CN})_2]_6$ , d. i. Kaliumferriferrocyanid umgewandelt. Alkalien führen den Körper in  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  und  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  über nach:  $\text{K}_2\text{FeFe}(\text{CN})_6 + 2\text{KOH} = \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{Fe}(\text{OH})_2$ . Der weisse Niederschlag, der beim Füllen von Ferrocyankalium (1688 Thle.) mit der genau zureichenden Menge von  $\text{FeSO}_4$  (1390 Thle.) entsteht und sich an der Luft rasch bläut, ist vom „Rückstande der Blausäurebereitung“ verschieden; er ist  $\text{K}_6\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4$  (Aschoff, A. P. 156. 257). Ueber die Bildung von  $\text{K}_2\text{FeFe}(\text{CN})_6$  siehe Geiger, sowie Williamson (A. 57. 227), über die Zusammensetzung des weissen Niederschlages aus  $\text{FeSO}_4$  mit Ferrocyankalium Robiquet, Gay-Lussac und Liebig (in Gmelin's Handb. 4. Aufl. 4. 381).

**Ferriferrocyanid**  $(\text{Fe}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  (Wyrubow, A. ch. [5] 8. 444; Bl. 27. 169; J. 1876. 311; Skraup, A. 186. 371; Erlenmeyer 1867. 148; Tissier, C. r. 45. 232; J. 1857. 272; Williamson, A. 57. 225). Rein wird der Körper erhalten: durch Fällung von  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  mit einer Ferrisalzlsg.; beim Erwärmen einer wässrigen Lsg. von  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  an der Luft:  $7\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{O}_2 = 24\text{HCN} + 2\text{H}_2\text{O} + (\text{Fe}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  (Carius und Reimann, A. 113. 41); durch Einwirkung von O auf den durch Kochen einer Lsg. von  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  unter Luftabschluss entstehenden Niederschlag; durch Oxydation von Ferroferriferrocyanid:  $6(\text{Fe}_2)\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 + 3\text{O} = 4(\text{Fe}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ; durch Digerieren des lösl. Berlinerblaus  $\text{K}_2(\text{Fe}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  mit Ferrisalzlsgn.:  $3\text{K}_2(\text{Fe}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 + \text{Fe}_2\text{Cl}_6 = 2(\text{Fe}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + 6\text{KCl}$ . Unlös. in  $\text{H}_2\text{O}$ , dem gewöhnlichen unlös. Berlinerblau sehr ähnlich, nur etwas dunkler gefärbt. Während jedoch dieses mit Kalilauge gekocht hydratisches Eisenoxyduloxyd liefert, gibt Ferriferrocyanid hydratisches Eisenoxyd neben Ferrocyanalium. Bei 30 bis 40° getrocknet enthält es 20  $\text{H}_2\text{O}$ . Vollständig und unter tiefgreifender Zersetzung entweicht das  $\text{H}_2\text{O}$  erst bei 250°. An der Luft erh., verglimmt es zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Durch Kochen mit  $\text{HgO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht hydratisches  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{FeO}$ . Von Alkalikarbonaten und von  $\text{NH}_3$  wird es in demselben Sinne verändert, wie durch  $\text{KOH}$  und  $\text{NaOH}$ , ebenso — aber unvollständig — durch Kochen mit  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Wird von verd. Säuren nicht verändert, konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst es in der Kälte zu einer farblosen, kleisterähnlichen Masse, konz. kalte  $\text{HCl}$  zu einer gelben Flüss., beide ohne Entwicklung von  $\text{HCN}$ .  $\text{HCl}$  bildet in der Wärme  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  und  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ . Die Lsgn. in kalter konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HCl}$  werden durch  $\text{H}_2\text{O}$  blau gefällt.  $\text{HNO}_3$  und  $\text{Cl}$  zersetzen die Verbindung vollständig,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  reduzieren bei Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$  zu weissem Ferroferrocyanid. Auch im Sonnenlichte tritt Entfärbung ein (Diehl, J. 1860. 79; Pohl, J. pr. 81. 44; Chevreuil, C. r. 29. 294; Schoras, B. 1870. 11; Nicklès, D. 190. 341; Stein, Fr. 9. 128).

**Dikaliumferriferrocyanid**, lös. Berlinerblau  $\text{K}_2(\text{Fe}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ , nach Skraup identisch mit Dikaliumferroferricyanid. Entsteht beim Eingiessen von nicht überschüssiger Ferrisalzlsg. in eine Lsg. von Ferrocyanalium:



oder in derselben Weise aus einem Ferrosalze und Ferricyanalum





Bei der letzteren Bildungsweise wird (in der Kälte) entgegen der Behauptung Schorlemmer's (Lehrbuch der Kohlenstoffverbindungen. 1871. 72) des Ferricyankalium nicht in Ferrocyan-<sup>II</sup>kalium und bei der ersteren im Widerspruche mit der Meinung Reindel's (J. pr. 102. 38)  $K_4Fe(CN)_6$  nicht in nennenswerthem Betrage in  $K_3Fe(CN)_6$  umgewandelt. Flockiger, blauer Niederschlag, der sich, nachdem die bei seiner Bildung entstehenden fremden Alkalisalze sowie Ferrocyan-<sup>II</sup>kalium durch Waschen bis zu einem gewissen Grade entfernt sind, in  $H_2O$  mit reinblauer Farbe löst, und aus dieser Lsg. durch KCl (auch andere indifferente, leicht lösl. Alkalisalze), auch durch Alk. wieder gefällt wird. Der mittelst KCl mehrmals umgefällten, in  $H_2O$  noch immer vollkommen lösl. Verbindung vermochte Skraup durch anhaltendes Extrahiren mit kaltem Alk. vom SG. 0,913 jede Spur von beigemengtem KCl zu entziehen, dann war aber der Körper in  $H_2O$  unlösl. geworden. Drei Monate an der Luft gelegenes lösl. Berlinerblau verlor nach Reindel bei 100 bis 110° 8 Mol.  $H_2O$ . Nach Skraup enthält es anfangs im Vakuum, dann bis zur Gewichtskonstanz bei 100° getrocknet noch  $3\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ . Eine wässrige Lsg. von Berlinerblau bleibt in der Kälte lange Zeit unverändert, in sehr verd. Zustande gekocht, wird sie völlig unter Bildung eines schmutziggelben bis braunen Niederschlages zersetzt. Verd. Mineralsäuren, auch  $HNO_3$  in der Kälte, bewirken blaue Fällungen. Konz.  $HNO_3$  oder verd.  $HNO_3$  in der Wärme erzeugt einen grünlichblauen, Cl oder Br-Wasser einen schmutziggrünen, Jod-<sup>II</sup>kalium einen dunkelblauen Niederschlag. Die lösl. Salze von Ba, Ca, Fe, <sup>III</sup>Fe, Co, Ni, Cu, Hg, Pb fällen blaue, unlösl. Verbindungen.  $AgNO_3$  fällt anfangs einen dunkelblauen Körper, der bei weiterem Zusatz des Fällungsmittels schmutzig weiss wird, von verd.  $HNO_3$  in der Kälte nicht verändert, von  $NH_3$  mit schmutziggelber, allmählich dunkler werdender Farbe gelöst wird. Die ammoniakalische Lsg. scheidet nach einiger Zeit Ag aus. Durch Alkalien und deren Karbonate und Bikarbonate und durch  $NH_3$  wird aus der Lsg. dieses Berlinerblaus  $Fe_2(OH)_6$  abgeschieden und gleichzeitig das entsprechende Alkali- bzw. Ammoniumferrocyanid gebildet. Diese Reaktionen sind dieselben, ob das lösl. Berlinerblau aus Ferrocyan-<sup>II</sup>kalium und einem Ferrisalz oder aus Ferricyan-<sup>II</sup>kalium und einem Ferrosalz dargestellt ist. Ueber ältere Ansichten über die Konstitution des lösl. Berlinerblau siehe Liebig (Handw. d. Ch. I. Aufl. 1. 78; Berzelius, Kekulé. Lehrb. d. org. Ch. 1861. 1. 327).

Darstellung nach Brücke (J. 1866. 288): 1 Thl.  $Fe_2Cl_6$  wird in 10 Thln.  $H_2O$  gelöst und nach Zusatz des doppelten Vol. einer ges. Lsg. von  $Na_2SO_4$  zu einem gleichen Vol. einer Lsg., welche in 1000 Thln. 217 Thle.  $K_4Fe(CN)_6$  enthält, gegossen. Der Niederschlag wird bis zur beginnenden Lsg. mit  $H_2O$  gewaschen und im trockenen Zustande aufbewahrt. Darstellung nach Reindel (D. 190. 239): Man setzt zur Auflsg. von 1 Thl. Eisendraht in Königswasser eine Lsg. von 7,5 Thln.  $K_4Fe(CN)_6$  und etwas Alk., wäscht mit wenig  $H_2O$  und trocknet das Produkt.

Ein lösl. Berlinerblau unbekannter Konstitution und Zusammensetzung entsteht durch Auflsg. von Ferriferrocyanid in Oxalsäure. Davon verschieden ist die violette Lsg. von Ferriferrocyanid in wein-

saurem Ammonium und wahrscheinlich mit keinem der vorhergehenden identisch ist jener Körper, welcher in Form einer rein blauen Lsg. erhalten wird, wenn man gewöhnliches unlösl. Berlinerblau mit HCl oder verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 bis 2 Tage stehen lässt, nach Abgiessen der Säure und wiederholtem Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $\frac{1}{8}$  Thl. Oxalsäure verreibt und die zur Lsg. nöthige Menge  $\text{H}_2\text{O}$  allmählich hinzufügt. Hierzu eignet sich frisch gefälltes Berlinerblau besser als alt gewordenes oder trockenes.

**Williamson's Blau**  $\text{K}_2\text{Fe}_4(\text{CN})_{12}$  ist mit dem lösl. Berlinerblau (Dikaliumferriferrocyanid) gleich zusammengesetzt und liefert wie dieses mit KOH Eisenhydroxyd und Ferrocyankalium, ist jedoch in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. Es zeigt nicht den kupferrothen Glanz des gewöhnlichen Berlinerblaus. Vielleicht ist es identisch mit Skraup's durch Alk. unlösl. gewordenem lösl. Berlinerblau. Es entsteht aus Kaliumferroferrocyanid, dem weissen Rückstande von der Blausäurebereitung, durch Einwirkung fast siedender verd.  $\text{HNO}_3$  (Williamson l. c.) nach:  $2\text{K}_2\text{FeFe}(\text{CN})_6 + \text{O} = \text{K}_2\text{Fe}_4(\text{CN})_{12} + \text{K}_2\text{O}$ .

**Diammoniumferriferrocyanid**  $(\text{NH}_4)_2(\text{Fe}_2)[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  ist beständiger als die entsprechende Kaliumverbindung und wird aus ihrer wässrigen Lsg. durch Alk. nicht gefällt.

**Ammoniakalisches Berlinerblau**  $(\text{Fe}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + 6\text{NH}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$  entsteht bei Oxydation des weissen, aus ammoniakalischer Lsg. von  $\text{FeCl}_2$  durch  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  gefällten Niederschlages an der Luft und Entfernung des gleichzeitig gebildeten Eisenhydroxyds durch Digestion mit weinsauem  $\text{NH}_4$  als blauviolette, auch bei  $160^\circ$  kein  $\text{NH}_3$  abgebendes Pulver. Im Gegensatz zum gewöhnlichen Berlinerblau in weinsauem  $\text{NH}_4$  unlösl. (Monthiers. Berz. J. 27. 172). Kann als Ferriammoniumferriferrocyanid  $(\text{NH}_3\text{fe})_6(\text{Fe}_2)[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  angesehen werden ( $\text{fe} = \frac{1}{6}(\text{Fe}_2)$ ). Gibt beim Kochen mit Alkalien  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ ,  $\text{NH}_3$  und Alkaliferrocyanid.

**Ferroferriferrocyanid**  $(\text{Fe}_2)_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  entsteht durch Fällung von Ferrocyankalium mit einem Gemenge einer Lsg. eines Ferro- und eines Ferrisalzes und ist mit Turnbull's Blau, d. i. dem durch Ferrosalze in Ferricyankalium entstehenden Niederschlage identisch. Es entsteht auch aus Dikaliumferriferrocyanid, das intermediär sowohl bei der Darstellung des blauen Körpers aus Ferro- wie aus Ferricyankalium entsteht, durch Ferrosalze (Skraup, siehe oben bei Dikaliumferriferrocyanid). Es ist dem Berlinerblau des Handels sehr ähnlich und bildet wohl auch dessen Hauptbestandtheil. Es besitzt eine schönere Farbnuance und stärkeren Kupferglanz als der Handelsfarbstoff, ist unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und verd. Säuren, löst sich hingegen (nach vorheriger Digestion mit verd. Mineralsäuren?) in Oxalsäure. Durch KOH geht es in hydratisches Eisenoxyduloxyd und Ferrocyankalium über (Skraup, Schorlemmer l. c., Wyrubow. J. 1976. 311; Reindel l. c.).

**Käufliches Berlinerblau** besitzt je nach der Darstellungsweise verschiedene Zusammensetzung und dürfte wohl immer ein Gemenge von Ferroferriferrocyanid  $\text{Fe}_5(\text{CN})_{12}$ , Ferriferrocyanid  $\text{Fe}_7(\text{CN})_{18}$  mit Kalium-eisenferrocyaniden sein. Die auf verschiedenen Wegen dargestellten Farbstoffe führen verschiedene Namen. Pariserblau, das reinste Prä-

parat, wird durch Fällen von gelbem Blutlaugensalze mit Ferrinitrat oder Eisenchlorid im Ueberschusse und Trocknen bei 76 bis 90° gewonnen und in festen Stücken von erdigem Bruche, beim Reiben lebhaften Kupferglanz annehmend, oder auch als Teig in den Handel gebracht. So dargestellt besteht es vorwiegend aus  $\text{Fe}_7(\text{CN})_{18}$ . War das zur Fällung verwendete Ferrisalz von Ferrosalz begleitet, so entsteht in entsprechender Menge nebenher  $\text{Fe}_5(\text{CN})_{12}$ . Da man das benöthigte Ferrisalz durch Oxydation von  $\text{FeSO}_4$  mit  $\text{HCl}$  und  $\text{Cl}$  oder Chlorkalk erhält, wäre es rationeller, geradezu auf die Verbindung  $\text{Fe}_5(\text{CN})_{12}$  hinarbeiten, um so mehr, als nach Raymond durch Fällung von  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  mit einem Gemenge von  $(\text{Fe}_2^{\text{VI}})$ - und  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Salz ein besonders schönes Blau erhalten wird. Oft oder zumeist wird der bläulichweisse Niederschlag von Kaliumferrocyanid  $\text{K}_2\text{FeFe}(\text{CN})_6$ , welcher durch  $\text{FeSO}_4$  aus einer Lsg. von  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  gefällt wird, durch Behandlung mit  $\text{Cl}$  in der Kälte oder verd.  $\text{HNO}_3$  in der Wärme in  $\text{Fe}_5(\text{CN})_{12}$  oder bei weitergehender Oxydation in  $\text{Fe}_7(\text{CN})_{18}$  übergeführt. Genauere Vorschriften für die Fabrikation von Berlinerblau siehe bei Fleck in Bolley-Birnbaum's Handb. d. chem. Technol., Fabr. chem. Prod. aus thier. Abfällen, 2. Aufl. 128; ferner bei Gentile, D. 61. 289 und 452; Habich, D. 138. 295. Die als Berlinerblau, Hamburgerblau, Erlangerblau, Mineralblau u. s. w. im Handel befindlichen Produkte werden aus Pariserblau durch Zumischung von Thonerde, gebranntem weissen Thon, Schwerspath, Gips, Stärke, Jodstärke hergestellt. Das Turnbullsblau des Handels wird aus mit unterchlorigsaurem Natrium und  $\text{HCl}$  versetztem Ferrocyankalium, d. i. aus rothem Blutlaugensalz durch Fällung mit  $\text{FeSO}_4$  gewonnen. Statt des reinen Blutlaugensalzes wird in der Berlinerblaufabrikation zumeist die rohe, aus der Schmelze von Blut und thierischen Abfällen mit Pottasche dargestellte Blutlauge verwendet, auch benutzt man die im Gaswasser und in der Laming'schen Masse der Leuchtgasfabriken enthaltenen Ferrocyanverbindungen.

Das Berlinerblau wurde durch einen Zufall 1704 vom Farbenkünstler Diesbach in Berlin entdeckt, als er ein bereits zur Reinigung von Dippel'schem Thieröle gebrauchtes Aetzkali mit einer  $\text{FeSO}_4$  enthaltenden Flüss. zusammenbrachte. Dippel stellte das Blau durch Calciniren von Blut mit  $\text{KOH}$  und Fällen der hieraus dargestellten Lauge mit  $\text{FeSO}_4$  dar. Die ersten genaueren Angaben über die Gewinnung des Pigments veröffentlichte 1724 Woodward. John Brown und Geoffroy (1725) führten statt des Blutes andere N-haltige thierische Abfallstoffe ein (Kopp, Gesch. d. Ch. 4. 396).

**Basisches Berlinerblau.** nach Berzelius eine Verbindung von einem Aequivalent Berlinerblau und einem Aequivalent Eisenoxyd, entsteht durch Einwirkung von Luft auf den weissen, aus  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  und  $\text{FeSO}_4$  erhaltenen und ausgewaschenen Niederschlag vielleicht nach:  $6\text{K}_2\text{FeFe}(\text{CN})_6 + 3\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + (\text{Fe}_2^{\text{VI}})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + \text{Fe}_2(\text{OH})_6$ . Das Produkt, ein dunkelblaues Pulver, ist nach genügendem Auswaschen in  $\text{H}_2\text{O}$  vollkommen lösl. und wird aus der wässrigen Lsg. durch Salze, weniger leicht durch Alk. gefällt. Es bleibt auch nach dem Eintrocknen lösl. Verd. Mineralsäuren entziehen der Substanz  $\text{Fe}$  in der Ferriform und hinterlassen gewöhnliches Berlinerblau.

**Berlinergrün**, Pelouze's Grün  $\text{Fe}_3(\text{CN})_6 + 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Einleiten von überschüssigem Cl in Lsg. von gelbem Blutlaugensalz, ist daher in den ersten Krystallisationen von rothem Blutlaugensalz enthalten (Pelouze, A. ch. 62. 69). Bildet sich auch bei längerem Erhitzen von lösl. Berlinerblau mit verd.  $\text{HNO}_3$  (Williamson, A. 57. 232) oder bei längerem Stehen von angesäuerten Lsgn. des gelben oder rothen Blutlaugensalzes. Der grüne Niederschlag wird zur Reinigung wiederholt mit konz. HCl ausgekocht. Gegen Cl und konz. HCl beständiger als Berlinerblau. Liefert mit Kalilauge  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ , gelbes und rothes Blutlaugensalz. Nach Pelouze ist die Verbindung Eisencyanür-cyanid  $\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{Fe}_2(\text{CN})_6$ , nach Kekulé (Lehrb. d. org. Ch. 1. 332)  $\text{Fe}_{13}(\text{CN})_{34} = 3\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 5\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ . Erlenmeyer (Lehrb.) sieht sie als Ferroferrisalz der Ferricyanwasserstoffsäure an:  $\text{Fe}_3(\text{Fe})_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_6$ .

**Lösliches Berlinergrün** (?) wird als dunkelgrüne Flüss. erhalten, wenn man hydratisches Eisenoxyduloxyd mit wässriger Blausäure über-giesst (Lefort, J. 1869. 267).

**Superferricyankalium**  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 = \text{K}-(\text{CN})_3=\text{Fe}=(\text{CN})_3-\text{K}$ . Nach der Gleichung  $6\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 = \text{KClO}_3 + 6\text{HCl} = 6\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 7\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$  werden 50 g  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  mit 4 g  $\text{KClO}_3$  in 100 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und in die erw. Flüss. 18 g HCl vom SG. 1,196, verd. mit dem dreifachen Vol.  $\text{H}_2\text{O}$  eingetragen und erh., bis der anfänglich schwarzgrünen Färbung eine röthliche, galläpfeltintenähnliche gefolgt und unter geringer Gasentwicklung der Geruch von Chlorcyan aufgetreten ist. Nach 24 Stunden wird filtr. und das Filtr. mit mehr als dem gleichen Vol. starken Alk. versetzt. Die ausgeschiedene schwarze theerige Masse wird 10 bis 12mal in  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und mit Alk. umgefällt, schliesslich im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet (Skraup, A. 189. 368; Bong, Bl. 23. 231). Bong erhielt die Verbindung durch Einwirkung von  $\text{KClO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf gelbes Blutlaugensalz in mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$  verunreinigtem, scheinbar kryst. Zustande, Städeler gleichfalls unrein aus  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  und J. (A. 151. 22). Das Salz ist anscheinend nicht krystallisirbar, von schwarzvioletter Farbe und wenn rein von schwarzem, sonst schwarzgrünem Strich, in  $\text{H}_2\text{O}$  sehr leicht, in absol. Alk. fast nicht lösl., reagirt neutral und riecht fest wie in Lsg. stark nach Cyan. Sehr hygroskopisch und ungemein zersetzlich, so dass es sich nicht unverändert aufbewahren lässt. Beim Kochen der wässrigen Lsg. entsteht dunkles  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$  und  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , mit HCl gekocht anscheinend Berlinergrün. Mit KOH in der Hitze entsteht  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ ,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  und  $\text{KCNO}$ . mitunter auch kein  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , niemals KCN. Natriumamalgam liefert Alkaliferrocyanid, in alkalischer Lsg. unter Abscheidung von  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ , in saurer unter Bildung eines blauen, unlösl. Körpers. Mit  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{KNO}_2$  entsteht in der Wärme Nitroprussidkalium:  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{KNO}_2 = \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} + \text{KCNO}$ . Ferro-salze färben charakteristisch bläulichgrün. Die Fällung liefert mit KOH Eisenoxyduloxyd,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  und  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

**Melloneisen**  $\text{Fe}_3\text{C}_9\text{N}_{13}$  (Claus, A. 99. 49) entsteht beim Erhitzen von  $\text{Fe}(\text{CNS})_2$  (Claus, A. 99. 49).

**Nitroprussidverbindungen** werden die Salze der Nitroprussidwasserstoffsäure  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$  genannt.

**Nitroprussidwasserstoff**  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$  wird aus dem Ag-Salze durch HCl oder dem Ba-Salze durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gewonnen. Dunkelrothe, monokline, zerfliessliche Kryst., lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk., Ae. Die rothe, wässrige Lsg. reagirt stark sauer; sie zersetzt sich beim Kochen (Playfair, Phil. Transact. 1849. II. 477; Phil. Mag. [3] 36. 197, 271, 348; J. pr. 50. 36; A. 74. 325). Reaktionen siehe beim Na-Salze. Darstellungsmethoden von Nitroprussidsalzen ausser den unten angegebenen auch bei Prudhomme (Ch. C. 1890. II. 784).

**Nitroprussidkalium**  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ , dunkelrothe, monokline Kryst., lösl. in 1 Thl.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $16^\circ$ , Darstellung wie beim Na-Salze oder aus Nitroprussidkupfer und KOH (Playfair; vergl. Enz., Vierteljahrschr. f. pr. Pharm. 2. 239). Bildet sich auch beim Behandeln von rothem Blutlaugensalz mit  $\text{NO}_2$  oder  $\text{N}_2\text{O}_3$  (Bunge, Z. 1866. 82; Hadow, Z. 1866. 579), bei Einwirkung von  $\text{KNO}_3$  auf den Niederschlag, welchen KCN in  $\text{FeSO}_4$  hervorruft (Städeler, A. 151. 1) und bei Einwirkung von KCN oder  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  auf die Eisen-nitrosulfonsäuren. bzw. deren Kaliumsalze (Roussin, A. 107. 124; Pavel, siehe III. S. 341). Reaktionen wie die des Na-Salzes.

**$\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} + 2\text{KOH}$** , hellgelb, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , unlösl. in Alk., wird aus der wässrig alkoholischen Lsg. des Nitroprussidkaliums auf Zusatz von Aetzkali gefällt (Playfair).

**Nitroprussidnatrium**  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$  (Playfair, A. 84. 317; Kyd, A. 84. 340). Man erh. 4 Thle. gepulvertes, gelbes Blutlaugensalz mit 5,5 Thln. käufl. mit dem gleichen Gewichte  $\text{H}_2\text{O}$  verd.  $\text{HNO}_3$ , bis  $\text{FeSO}_4$  in einer Probe keine blaue Fällung bewirkt, entfernt den freiwillig nach dem Erkalten, und später nach Eindampfen auskryst. Salpeter, neutralisirt mit  $\text{Na}_2\text{NO}_3$  und verdunstet bis zur Kryst. (Overbeck, J. 1852. 438). Die Abscheidung des  $\text{KNO}_3$  kann nach Roussin (J. 1852. 438) durch Zusatz von Alk. zur sauren Flüss. vollständiger gemacht werden. Weith (A. 147. 337) lässt eine verd. Lsg. von  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  und verd.  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}$ , wobei anfangs entstandenes Berlinerblau sich bald mit brauner Farbe löst, mehrere Tage lang in der Kälte auf einander einwirken, bis weder Ferro- noch Ferricyanverbindungen nachweisbar sind, fällt mit  $\text{CuSO}_4$  und zerlegt das Nitroprussidkupfer durch die eben zureichende Menge NaOH oder  $\text{NaCO}_3$ . Beilstein findet die Anwendung eines Ferrosalzes rationeller (Beilstein, Org. Chem. 1881. I. 681);  $5\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{FeSO}_4 + 6\text{NaNO}_2 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 = 6\text{Na}_2\text{FeNO}(\text{CN})_5 + 4\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

Rubinrothe, monokline (Playfair), rhombische (Rammelsberg, J. 1852. 439) Prismen, SG. 1,6896 bei  $25^\circ$  (Clarke, J. 1877. 43), 1,713 bis 1,731 (Schröder, B. 13. 1073), luftbeständig, lösl. bei gewöhnlicher T. in 2,5 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ , verliert bei  $100^\circ$  kein  $\text{H}_2\text{O}$ . Die wässrige Lsg. zersetzt sich schon im Dunkeln allmählich, rasch im Sonnenlichte unter Abscheidung eines blauen Niederschlages, scheidet, elektrolysirt, ein Gas und Berlinerblau ab und liefert in der Kochhitze  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ , NaOH,  $\text{NaNO}_2$  und  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  (Städeler, A. 151. 17), Sn oder Zn und HCl wirken nicht,  $\text{H}_2\text{S}$  unter Bildung von Berlinerblau, S und  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ . In saurer Lsg. gegen Oxydationsmittel wie Cl, Br,  $\text{KMnO}_4$  ziemlich beständig. Wirkt in alkalischer Lsg. kräftig oxydirend. Liefert wie alle lösl. Nitroprusside mit lösl. Metallsulfiden,

aber nicht mit  $\text{H}_2\text{S}$ , noch bei sehr grosser Verdünnung und auch bei Gegenwart von freiem Alkali eine schöne purpurrothe Färbung, die rasch in Blau und dann in einen missfarbigen Ton übergeht. Die Reaktion wird als empfindliches Erkennungsmittel für Alkalisulfide verwendet, auch zum Nachweise von freiem Alkali, welches zu diesem Behufe durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in Sulfid umgewandelt wird. Auch organische Basen und alkalisch reagirende Salzschn. wie  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Borax,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  geben nach Behandlung mit  $\text{H}_2\text{S}$  eine ähnliche Färbung mit Nitroprussidnatrium (Oppenheim, J. 1860. 235). Calciumsulfidsg. wird nur in konz. Zustände gefärbt, in verd. nicht, weil in dieser Dissoziation zu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  eingetreten ist (Béchamp, Z. 1866. 382). Die färbende Substanz kann, jedoch nur in unreiner Form, fest abgeschieden werden (Playfair, Oppenheim, J. pr. 81. 305; Filhol, N. Rep. Pharm. 24. 242).

**Nitroprussidammonium**  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$  (bei  $100^\circ$  getrocknet) aus Nitroprussideisen durch  $\text{NH}_3$  (Playfair).

**Nitroprussidcalcium**  $\text{CaFe}(\text{CN})_5\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$  aus dem überschüssigen Fe- oder Cu-Salze durch Kalkmilch; dunkelrothe, glänzende, monokline Krystalle, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., leicht zersetzlich (Playfair).

**Nitroprussidbarium**  $\text{BaFe}(\text{CN})_5\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ , quadratische Krystalle aus dem Cu-Salze und  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Verliert bei  $100^\circ$   $4\text{H}_2\text{O}$  (Playfair).

**Nitroprussidzink**  $\text{ZnFe}(\text{CN})_5\text{NO}$ , lachsfarbiger Niederschlag (Playfair).

**Nitroprussidcadmium**  $\text{CdFe}(\text{CN})_5\text{NO}$  aus  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  und Nitroprussidkalium; fleischfarbiger Niederschlag (Norton und Joslin, Am. 10. 222).

**Nitroprussidkupfer**  $\text{CuFe}(\text{CN})_5\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ , blassgrüner Niederschlag, wird am Lichte schiefergrau (Playfair). In  $\text{H}_2\text{O}$  fast unlösl.

**Mercuronitroprussid**  $\text{Hg}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$ , amorpher Niederschlag (Norton und Joslin l. c.).

**Nitroprussidsilber**  $\text{Ag}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$ , fleischfarbiger Niederschlag, in  $\text{H}_2\text{O}$  und in  $\text{HNO}_3$  unlösl., lösl. in  $\text{NH}_3$ , welches beim Verdunsten eine Doppelverbindung in farblosen, leicht zersetzlichen Krystallen hinterlässt.

**Ferro-rhodanid**, Eisenrhodanür  $\text{Fe}(\text{CNS})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , aus Fe und wässriger Rhodanwasserstoffsäure; grosse, schiefe, rhombische Prismen, lebhafter grün als  $\text{FeSO}_4$ , lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk. und Ae., färbt sich an der Luft schnell roth, gibt beim Erhitzen  $\text{CS}_2$  und Mellon-eisen (Claus, A. 99. 49).

**Ferrirhodanid**, Eisenrhodanid  $\text{Fe}_2(\text{CNS})_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ , aus  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$  und  $\text{HCNS}$  oder durch Wechselwirkung von wasserfreiem  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  und  $\text{KCNS}$  unter Alk.; schwarzrothe Würfel, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk., Ae. (Claus, A. 99. 49). Die Lsg. ist intensiv blutroth (empfindliche

Reaktion auf  $\text{Fe}_2$ ), wird jedoch durch viel  $\text{H}_2\text{O}$  entfärbt unter Bildung eines unlösl., braunen, basischen Salzes. Phosphorsäure und Oxalsäure heben die Färbung des Eisenrhodanid auf, auch Weinsäure, Apfelsäure, Citronensäure und Milchsäure. Die durch die letztgenannten organischen Säuren entfärbte Lsg. wird durch  $\text{HCl}$  wieder roth (Claus). Die Reaktion auf Ferrisalze vermittelt lösl. Rhodanide ist nur bei grossem Ueberschusse der letzteren und bei Gegenwart freier Mineralsäure (ausser  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) empfindlich. Hierbei bildet sich jedoch nicht Eisenrhodanid, sondern je nach dem angewandten lösl.

Rhodanid und seiner Menge das eine oder das andere der nachfolgenden Doppelsalze (Krüss, A. 260. 202). Diese Ferridoppelnrhodanide werden durch Ae. zersetzt, wobei in den letzteren nur  $\text{Fe}_2(\text{CNS})_6$  übergeht. Magnanini (O. 8. 1) findet mit Gladstone, dass die Färbung einer gemischten, wässrigen Lsg. von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{KCNS}$  zunimmt, wenn ein Ueberschuss eines der beiden Salze hinzugefügt wird, und dass es sich hierbei um die umkehrbare Reaktion  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 6\text{KCNS} \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{CN})_6 + 6\text{KCl}$  handelt.

$\text{Fe}_2(\text{CNS})_6 \cdot 18\text{KCNS} + 4\text{H}_2\text{O}$ , grosse, dunkel violettrothe, so lange trocken, cantharidengrün schillernde, rhombische Prismen, sehr hygroskopisch. Wird durch Ae. zerlegt (Krüss).

$\text{Fe}_2(\text{CNS})_6 \cdot 6\text{KCNS} + 4\text{H}_2\text{O}$ , kleine, hexagonale Prismen, äusserst hygroskopisch, mehr orangeroth, ohne Flächenschimmer (Krüss).

$\text{Fe}_2(\text{CNS})_6 \cdot 13\text{KCNS} + 8\text{H}_2\text{O}$ , Rhomboëder und hexagonale Prismen, beständiger und weniger hygroskopisch als das K- und  $\text{NH}_4$ -Salz (Krüss).

$\text{Fe}_2(\text{CNS})_6 \cdot 18\text{LiCNS} + \text{H}_2\text{O}$ , ungemein zerfliesslich, sonst dem K-Salze ähnlich (Krüss).

$\text{Fe}_2(\text{CNS})_6 \cdot 18\text{NH}_4\text{CNS} + 8\text{H}_2\text{O}$ , gleicht dem K-Salze (Krüss).

$\text{Fe}_2(\text{CNS})_6 \cdot 6\text{NH}_4\text{CNS}$ , gleicht dem analogen K-Salze (Krüss).

**Carbonylferrocyankalium**  $\text{K}_2\text{FeCO}(\text{CN})_6$  erhielt Müller (C. r. 104. 992) aus dem violetten Niederschlag, der auf Zusatz von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  zu den bei der Herstellung von Berlinerblau nach dem Verfahren von Ortlieb und Müller (J. 1884. 1740) abfallenden Mutterlauge entsteht. Einen ähnlichen Niederschlag erhielt Schützenberger durch Fällung einer Lsg. von Cyankalium, welches bei der Verarbeitung von Gasreinigungsrückständen erhalten worden war. Müller nimmt darin

das Radikal  $\text{Fe} \begin{cases} \text{CO—} \\ | \\ (\text{CN})_5 \equiv \end{cases}$  an. Vergl. III. S. 365.

## Eisen und Silicium.

Geschmolzenes Fe nimmt aus Silikaten Si auf. Daher ist alles technische Fe mehr oder weniger Si-haltig (siehe bei Roheisen, Stabeisen und Stahl); Gusseisen kann davon bis zu 5% enthalten. Durch Zusammenschmelzen von Fe mit Si erhielten Deville und Caron eine dem Gusseisen oder dem Stahl ähnliche (C. r. 45. 163), Winkler nur eine gesinterte Masse.

$\text{Fe}_2\text{Si}$  (Hahn, A. 129. 57). Das aus 40 g reducirtem Fe, 150 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und 80 g  $\text{NaCl}$  durch Schmelzen dargestellte Natriumferrochlorid wird mit 5 g Si und 25 g Na unter  $\text{CaF}_2$  zusammengeschmolzen; weisser, wohlgeflossener, spröder Regulus, vom SG. 6,611, in  $\text{HCl}$  lösl.

$\text{FeSi}$ , mit der vorhergehenden Verbindung gemengt ( $8\text{FeSi} + \text{Fe}_2\text{Si}$ ), entsteht aus derselben Menge Natriumferrochlorid, 60 g  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  und 45 g Na bei Nickelschmelzhitze als schwach magnetische, unkryst. Masse, von homogenem Bruche, schwach magnetisch, SG. bei 19° 6,239 (Hahn).

$\text{Fe}_2\text{Si}$  hinterbleibt in einer Menge von 1,7% beim Lösen von  $\text{Fe}_2\text{Si}$  in Flusssäure in Form kleiner, metallisch grauer Kryst., unlösl.

in  $\text{HFl}$  und in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , unveränderlich beim Glühen in  $\text{O}$ , durch schmelzendes  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zersetzbar (Hahn).

20 Thle. Gussstahl, 60 Thle.  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , 20 Thle.  $\text{Na}$  und 60 Thle. **Zn** unter  $\text{NaCl}$  im Gebläseofen geschmolzen, lieferten einen harten und spröden, wohlgeflossenen, magnetischen Regulus vom SG. 7,018 bei  $17^\circ$ , in seinen Eigenschaften ähnlich dem von Wöhler dargestellten Siliciummangan.

**Ferroorthosilikat**  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  findet sich natürlich als Fayalith, derb kryst., bildet die Rohschlacke vom Eisenfrischen. Rhombisch, SG. 4,2 (Gmelin, P. A. 51. 160; Rammelsberg, Handb. d. Min. Ch. 1875. 435; Rothe, J. pr. 78. 222; Mitscherlich, A. ch. 24. 359; Kerl und Metzger, J. 1853. 722).

**Basisches Ferroorthosilikat**  $4\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  bildet die beim Puddeln des Eisens fallende Garschlacke; eisenschwarze, krystallinische Masse. Gibt, mit  $\text{C}$  oder Roheisen geglüht, Schmiedeeisen und Ferroorthosilikat (Zobel, D. 154. 111).

**Ferrometasilikat**  $\text{FeSiO}_3$ , wasserfrei, natürlich als Grünerit, findet sich in der Hochofenschlacke;  $\text{FeSiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , natürlich als Chlorophäit.

**Basisches Ferroferrisilikat**  $3\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  findet sich natürlich als Cronstedtit.

**Ferrisilikate:**  $4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , Hisingerit,  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Chloropal,  
 $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Anthosiderit u. s. w.

In vielen natürlichen Doppelsilikaten spielt  $\text{Fe}$  in der Ferroform dieselbe Rolle, wie die Alkalien,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Mg}$  u. s. w., in der Ferriform dieselbe, wie das  $\text{Al}$ . Eine Aufzählung zahlreicher solcher Fe-Doppelsilikate findet sich in Gmelin-Kraut. 1875. III. 403 u. f.

**Kaliumferrimetasilikat**, Eisenfeldspath  $\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3$  erhielten Hautefeuille und Perrey (C. r. 107. 1150) durch monatelanges Schmelzen von 78 Thln. Kaliumvanadat, 10 Thln. Salpeter, 18 Thln.  $\text{SiO}_2$  und 8 Thln.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  im Platintiegel bei  $700^\circ$ , Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$ , Behandeln mit kalter, starker Alkalilauge und Schlämmen in Form bernsteingelber, klinorhombischer Krystalle, in Winkeln und Zwillingsbildungen meist mit dem Kalifeldspath, zuweilen mit dem Mikroklin übereinstimmend.

## Eisen und Kalium.

**Kaliumferrit**, Kaliumoxydeisenoxyd  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_3$  (?). 1 Mol.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  treibt beim Schmelzen mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  1 Mol.  $\text{CO}_2$  aus (v. Schaffgotsch, A. 43. 117); das hierbei entstehende Kaliumferrit, eine leberbraune Masse, ist nicht unzersetzt isolirbar, da es beim Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  dissociirt und an der Luft  $\text{CO}_2$  anzieht. Salm-Horstmar (J. pr. 55. 349) erhielt aus der Schmelze durch Lösen und Auswaschen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. ein Produkt mit 0,8 Mol.  $\text{K}_2\text{O}$  auf 1 Mol.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Das von Mitscherlich durch Schmelzen von Eisenhydroxyd mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  erhaltene messinggelbe, undeutlich kryst. Kaliumferrit, besass nach Waschen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. die Zusammensetzung  $3\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Mitscherlich, Berlin 1835 2. 221; s. auch Chodnew, J. pr. 28. 221).



**Kaliumferrat**  $K_2FeO_4$ . Man glüht längere Zeit  $Fe_2O_3$  mit KOH bei Luftzutritt.  $Fe_2O_3 + 4KOH + 3O = 2K_2FeO_4 + 2H_2O$  (Becquerel, A. ch. 51. 105; Frémy, J. Pharm. 27. 97; J. pr. 26. 108; C. r. 12. 23; 14. 424; 15. 1106; 16. 187; A. 40. 261; 44. 254; J. pr. 26. 108); schon von Ekeberg wurde beim Schmelzen von Gadolinit mit KOH eine amethystrothe Lsg. bemerkt (Scherer's J. 9. 607), die möglicherweise (?)  $K_2FeO_4$  enthielt. — Man glüht eine Mischung von  $K_2O_2$  und  $Fe_2O_3$  (Frémy, A. ch. [3] 12. 361). — Man glüht  $Fe_2O_3$  mit  $KNO_3$  und KOH kurze Zeit so heftig, dass in der Schmelze alles intermediär entstandene  $KNO_2$ , welches beim Erkalten und Auflösen  $K_2FeO_4$  reduzieren würde, zersetzt wird (Frémy). Smith (Phil. Mag. J. 23. 217) empfiehlt feines Pulver von  $Fe_2O_3$  mit dem vierfachen Gewichte  $KNO_3$  in einen Tiegel von doppeltem Fassungsraume, nachdem derselbe bis auf einen Ausweg verkittet worden, bis eben zum Rothglühen ca. zwei Stunden zu erh. Frémy wirft eine Mischung von feinem Eisenpulver mit dem doppelten Gewichte  $KNO_3$  in einen Tiegel, dessen Boden und unmittelbar angrenzende Theile dunkelroth glühen und nimmt aus dem Feuer, sobald die Verpuffung an einer Stelle der Schmelze begonnen hat; sie setzt sich dann freiwillig fort. Bei zu hoher T. wird das gebildete  $K_2FeO_4$  wieder zersetzt (Trommsdorff, N. Br. Arch. 29. 104; vergl. auch Wackenroder ibid. 33. 41; Vorlesungsversuch Hofmann, B. 2. 239). Die rothviolette Farbe der wässerigen Lsg. der Eisensalpeterschmelze war bereits Stahl (Specimen Becherianum, 1702) bekannt. — Man giesst unter heftigem Schütteln zu einer Lsg. von 5 Thln. KOH in 8 Thn.  $H_2O$  0,2 Vol.  $Fe_2Cl_6$  von  $16^\circ B$ . und leitet unterhalb  $50^\circ$  einen raschen aber nicht überschüssigen Cl-Strom durch (Merz, J. pr. 101. 168) oder vertheilt  $Fe_2(OH)_6$  in sehr konz. Kalilauge und behandelt mit Cl bis zur Lsg. des Eisenhydroxyds (Frémy). — Man elektrolysirt mit 6 Grove'schen Elementen möglichst konz., eisgekühlte Kalilauge, wobei die beiden Elektroden, Gusseisen und Pt, durch ein Diaphragma getrennt sind (P. A. 54. 373; Rose, P. A. 59. 315). Die nach einer der vorstehenden Methoden erhaltenen rothen wässerigen Lösg. scheiden, wenn genügend reich an  $K_2FeO_4$ , auf Zusatz von KOH festes Salz als schwarzrothes Pulver aus, das auf porösen Thontellern zu trocknen ist (Frémy). Wenn man nach Smith 1 Thl.  $Fe_2O_3$  nur mit 2 Thle.  $KNO_3$  erh., so liefert die Schmelze eine grüne Lsg., die jedoch immer von dem rothen Salze enthält. Hier scheint eine O-ärmere Säure des Fe als Salz vorzuliegen. Denn die grüne Flüss. geht durch oxydirende Agentien, wie z. B. Cl in eine rothe Lsg. über. Auf Zusatz von Säuren entwickelt sie O und wird roth, späterhin entfärbt. (Ist diese Beobachtung vielleicht auf einen Mn-Gehalt des verwendeten  $Fe_2O_3$  zurückzuführen?) Foster (B. 1879. 135 und 846) beobachtete die Bildung von eisensauren Salzen bei Einwirkung einer heissen, stark alkalischen Lsg. von NaClO auf Ferrocyankalium, Eisensalze oder Eisenhydroxyde (vergl. Bloxam, Ch. N. 54. 43).

Die nur in dünner Schicht durchsichtige, satt amethystrothe oder kirschrothe Lsg. des  $K_2FeO_4$  zersetzt sich um so leichter, je verd. sie ist, unter Entwicklung von O und Abscheidung von hydratischem  $Fe_2O_3$  (Frémy). Verdünnung mit Kalium- oder Natriumsalzlsgn. fördern die Zersetzung weniger als  $H_2O$ , KOH und unterchlorigsaure Salze

verzögern sie. In der Wärme erfolgt sie rascher, beim Kochen sehr rasch. Am haltbarsten scheinen die mittelst  $K_2O_2$  erhaltenen Lsgn. zu sein.  $K_2FeO_4$  in Lsg. gibt mit  $HNO_3$  und  $H_2SO_4$  die K- und Ferrisalze dieser Säuren und O (Frémy). Reduzierend wirken HCl unter Entwicklung von Cl (Smith),  $SO_2$  unter Bildung von Eisenhydroxyd und  $K_2SO_4$  (Rose),  $H_2S$  auf die verd. Lsg. unter Bildung von  $FeS$  (Wackenroder), auf die konz. Lsg. unter Bildung einer schwarzen, sich in  $H_2O$  mit grüner Farbe lösenden Masse (Rose),  $NH_3$  unter Bildung von N, ebenso Ammoniumsalze, organische Substanzen.

### Eisen und Natrium.

**Natriumferrit**, Natriumoxydeisenoxyd  $Na_2O \cdot Fe_2O_3$  (Salm-Horstmar), von Schaffgotsch (l. c.) wie oben dargestellt; leberbraune Masse von fettglänzendem muscheligem Bruche. Aus Eisenhydroxyd und  $Na_2CO_3$  gewonnen (Mitscherlich l. c.) gleicht es dem Mitscherlich'schen Kaliumferrit. Rousseau und Bernheim (C. r. 106. 1530) haben einige H-haltige also saure Natriumferrite von komplexer Zusammensetzung in kryst. Form dargestellt:  $20Fe_2O_3 \cdot 32H_2O \cdot 3Na_2O$ , braunrothe Nadeln oder Blättchen durch  $1\frac{1}{2}$ stündiges Schmelzen von 2 g bei  $100^\circ$  getrocknetem  $Fe_2O_3 \cdot 2H_2O$  mit 15 g NaOH im Platintiegel vor dem Bunsenbrenner; eine vom Hydrate  $Fe_2O_3 \cdot H_2O$  durch theilweisen Ersatz des H durch Na sich ableitende Verbindung mit 2,47%  $Na_2O$  aus derselben Mischung bei  $1100^\circ$ ; eine Verbindung mit 2,9 bis 2,72% NaO, welche sich vom Hydrate  $5Fe_2O_3 \cdot 7H_2O$  durch partiellen Ersatz des H durch Na ableitet, in Form schwarzer Kryst. durch Schmelzen von 2 g  $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$  mit 6 g  $Na_2CO_3$  und etwas NaCl bei Rothglut; ein saures Natriumferrit, welches von  $2Fe_2O_3 \cdot H_2O$  abzuleiten ist, in Form von Blättern beim Erhitzen von  $FeSO_4$  mit NaCl; es enthält 0,87%  $Na_2O$ . Das in diesen Verbindungen gefundene  $H_2O$  wird wohl erst beim Behandeln der Schmelzprodukte mit  $H_2O$  aufgenommen worden sein <sup>1)</sup>.

**Natriumferrat** ist nur in Lsg. bekannt, aus der es durch NaOH nicht abzuscheiden ist.

### Eisen und Ammonium.

**Ammoniumferrit** (?). Der Eisenrost zieht an der Luft immer  $NH_3$  an (Vauquelin).

### Eisen und Calcium.

**Calciumferrit**, Calciumoxydeisenoxyd. Eisenhydroxyd wird mit  $Ca(OH)_2$  feucht zusammengerieben und geglüht; matt ockergelb, sehr

<sup>1)</sup> Ueber Kalium- und Natriumferrit, auch über kolloidales und kryst. Eisenhydroxyd vergl. die Arbeit von van Bemmelen und Klobbie (J. pr. [2] 46. 497), die nicht mehr berücksichtigt werden konnte.

zersetzlich (Salm-Horstmar). Pelouze (A. ch. [3] 33. 5) hat eine Verbindung  $4\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  durch Fällung der gemischten Lsg. von 4 Mol.  $\text{CaCl}_2$  und 1 Mol.  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  mittelst  $\text{KOH}$  als gelblichen, beim Kochen der Flüss. weiss werdenden, kalifreien Niederschlag erhalten; nicht unzersetzt zu trocknen, luftempfindlich. Aus säurefreier Lsg. von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  fällt Kalkwasser einen hellleberbraunen Niederschlag (List, B. 1878. 1512), geglüht  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ; leicht zerreibliches, dunkelbraunes, magnetisches Pulver.

### Eisen und Baryum.

**Baryumferrit**, Baryumoxydeisenoxyd  $\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , von List in analoger Weise wie das vorige erhalten, besitzt ganz ähnliche Eigenschaften. Rousseau und Bernheim (C. r. 106. 17, 26) erhielten die Verbindung in klaren braunschwarzen Kryst. durch Erhitzen von  $\text{BaFeO}_4$  mit einer Mischung von  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{BaBr}_2$  und  $\text{Ba(OH)}_2$ .

**Baryumferrat**  $\text{BaFeO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , bei  $100^\circ$  getrocknet. Kaliumferratlsg. wird mit verd. Baryumsalzlsg. gefällt und der voluminöse dunkelpurpurrothe Niederschlag gewaschen (Smith, Wackenroder); wird in höherer T. unter Verlust von  $\text{H}_2\text{O}$  grün, weiter erh. unter Verlust von O entfärbt; wird durch Säuren, auch  $\text{CO}_2$ , zersetzt (Smith); verd. Essigsäure löst mit rother Farbe, verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  blassroth (Wackenroder).

### Eisen und Magnesium.

**Wasserfreies Magnesiumferrit**. Von Deville (C. r. 52. 1264) als  $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  beim Erhitzen eines Gemisches von stark geglühtem  $\text{MgO}$  mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in einem langsamen Strome von  $\text{HCl}$  (neben Periklas d. i. Eisenoxydulmagnesia) erhalten; reguläre Octaëder, schwarz, widersteht selbst heisser  $\text{HNO}_3$ . Entsteht auch amorph oder undeutlich kryst. in gesinterten, magnetischen Stücken beim Glühen von List's  $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ . —  $2\text{MgO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3$  oder  $3\text{MgO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist der natürliche in Reguläroctaëdern kryst. Magnoferrit (Rammelsberg, P. A. 107. 451).

**Wasserhaltige Magnesiumferrite**.  $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht, wenn Magnesiamilch aus frisch geglühter  $\text{MgO}$  so lange mit  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  versetzt wird, bis das pulverige  $\text{MgO}$  sich ganz in einen leberbraunen flockigen Niederschlag verwandelt hat, oder eine Mischung der Lsgn. äquivalenter Mengen von  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{NaOH}$  wird bis zur schwach alkalischen Reaktion mit  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  versetzt; die Fällungen werden über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet (List, B. 11. 1512). —  $6\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$  (?) erhielt Kraut (A. P. [2] 126. 36; J. 1863. 191) durch Eingiessen einer Mischung der Lsgn. von 1 Mol. Ferrisalz und 6 Mol. Mg-Salz in Kalilauge vom SG. 1,1 und Kochen bis zum Weisswerden des Niederschlages; empfindlich gegen  $\text{CO}_2$ , beim Glühen rostbraun, bei  $120^\circ$  noch weiss, mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  erst nach 24 Stunden grün, gegen  $\text{NH}_3$  unveränderlich; mit Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gekocht, tritt Zerfall in Magnesiumammoniumchlorid und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ein. —  $6\text{MgO} \cdot \text{FeO}_3 + 15\text{H}_2\text{O}$  natürlich als Pyroaurit, hexagonale Tafeln, halbdurchsichtig (Igelström, Jahrb. Min. 1867. 607; vergl. Heddle, Mg. Min. 2. 107).

## Eisen und Zink.

**Zinkferrit**  $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  findet sich natürlich als Franklinit; entsteht bei viertägigem Weissglühen von 1 Thl.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 2 Thln.  $\text{ZnO}$  und 2 Thln.  $\text{B}_2\text{O}_3$  im Platintiegel und mehrtägiger Digestion der entstandenen schwarzen Masse mit verd.  $\text{HCl}$  als mikrokryst., schwarzes Pulver; Octaëder, nach Zerreiben tiefbraun, schwach magnetisch, SG. 5,132 bei 15°; etwas härter als Feldspath: lösl. in heisser konz.  $\text{HCl}$  (Ebelmen, A. ch. [3] 33. 47; Reich, J. pr. 83. 265); wurde auch von Daubrée (C. r. 39. 153) beim Ueberleiten des Dampfes von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{ZnCl}_2$  über  $\text{CaO}$  in der Rothglut erhalten. List (B. 11. 1512) fällt eine Lsg. äquimolekularer Mengen von  $\text{FeCl}_2$  und  $\text{ZnCl}_2$  mit  $\text{KOH}$  und oxydirt so lange mit Luft, bis kein  $\text{FeO}$  mehr vorhanden.

## Eisen und Blei.

**Bleiferrit** wird aus Lsg. von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  durch  $\text{PbO}$  gefällt; stark magnetisch (List).

## Eisen und Kupfer.

**Wasserfreies Cupriferrit**  $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  (List), braunschwarz, magnetisch; entsteht durch Glühen von 1 Thl.  $\text{CuO}$  mit 2 Thln.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in inniger Mischung, oder der gemischt eingedampften Nitate von  $\text{Cu}$  und  $\text{Fe}$  oder aus dem

**Wasserhaltigen Cupriferrit**  $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  (vakuumtrocken), welches durch Füllen einer äquimolekular gemischten Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  mit Alkali entsteht; voluminöser schmutziggelber Niederschlag, vakuumtrocken ein zimmtbraunes Pulver (List).

## Eisen und Silber.

**Argentoferrit**  $\text{Ag}_4\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  (mit 2,5%  $\text{H}_2\text{O}$  bei 110° getrocknet); man versetzt eine Lsg. von sehr überschüssigem Silbersalz in  $\text{NH}_3$  mit  $\text{FeSO}_4$ , wäscht den Niederschlag, trocknet vorerst im Vakuum, dann bei 100° (Rose, P. A. 101. 323).

**Argentoferroferrit**  $\text{Ag}_4\text{O} \cdot 2\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  wird aus einer schwach ammoniakalischen Silberlsg. durch ungenügende Menge einer Lsg. von  $\text{FeSO}_4$  gefällt (Fischer, Schw. 56. 361; Rose, P. A. 101. 323); tief-schwarzer, körniger Niederschlag nimmt unter dem Achat Eisenfarbe an; seine Bildung lässt noch bei 0,0000001facher Verdünnung  $\text{FeSO}_4$  oder  $\text{Ag}$  erkennen. Enthält lufttrocken 12,5 bis 13,5%, bei 100° getrocknet 5%  $\text{H}_2\text{O}$ .

## Eisen und Bor.

**Eisenbor** mit 11 und 23% B erhielten Troost und Hautefeuille (B. 1876. 190) aus den Elementen, wobei 517 bzw. 1611 cal. pro 1 g entwickelt werden (berechnet aus der Wärmetönung der Reaktion mit  $\text{HgCl}_2$ , wobei  $\text{FeCl}_2$  und  $\text{H}_3\text{BO}_3$  entsteht). Ueber Nichtexistenz von Eisenbor vergl. die alten Angaben von Arfvedson und von Gmelin (Gmelin, 5. Aufl. 3. 202) bezüglich des von Lassaigue (J. Chim. med. 3. 535) vermeintlich durch Glühen von Ferriborat in H dargestellten Eisenbors.

**Ferrobordat**, blassgelber (Scheele) oder graugrüner (Tünnemann, Kastn. Arch. 20. 21) Niederschlag aus  $\text{FeSO}_4$  und Borax; gibt beim Waschen die ganze Borsäure an das  $\text{H}_2\text{O}$  ab (Tünneman).

**Ferriborat**  $\text{Fe}_2(\text{BO}_3)_6 + 3\text{H}_2\text{O}$  findet sich natürlich als Lagunit (Bechi, Sill. Am. J. [2] 17. 129; 19. 120; J. pr. 61. 437; 64. 433). Durch Fällung von Ferrisalzsgn. mit Alkaliboraten entstehen basische, beim Waschen sich theilweise zersetzende Ferriborate in Form voluminöser Niederschläge (Rose, A. 88. 225; J. pr. 58. 382).

## Eisen und Mangan.

**Manganoferrit**  $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  (List), erhalten durch Fällung einer äquimolekular gemischten Lsg. von  $\text{MnCl}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  mit KOH und Glühen des entstandenen schwarzbraunen Niederschlages; stark magnetisch. Zwischen Manganoferrit und Magneteisen in der Mitte steht der natürliche Eisenmulm  $\text{FeO}(\text{MnO}) \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

## Eisenlegirungen.

**Eisenantimon**, hart, spröde, wenig magnetisch. Eine Legirung mit  $\text{Fe}:\text{Sb} = 1:2$  gibt unter der Feile Funken. Die beiden Metalle können durch blosses Zusammenschmelzen legirt werden oder man schmilzt Graupießsglanz mit einem Ueberschuss von Fe (Gehlen).

**Eisenzinn** wird durch Zusammenschmelzen erhalten. Die Legirung aus 2 Thln. Fe und 1 Thl. Sn ist gegen HCl ziemlich widerstandsfähig, weiss, hart und strengflüss. (Deville und Caron, C. r. 46. 920). Die Legirungen  $\text{Fe}_3\text{Sn}$ ,  $\text{FeSn}$ ,  $\text{FeSn}_2$  sind nur in Königswasser lösl. und kryst. in quadratischen Prismen und Tafeln.  $\text{Fe}_3\text{Sn}$  entstand bei wiederholtem Destilliren von Zinnamalgam in einer schmiedeeisernen Retorte; SG. 8,73.  $\text{FeSn}_2$  hinterblieb beim Auflösen von Bankazinn in HCl; SG. 7,44, unlösl. in HCl, lösl. in Königswasser, in einer Kerzenflamme verbrennend (Deville, C. r. 46. 761; Nöllner, A. 105. 233).

**Eisenkalium**  $\text{Fe}_3\text{K}$  entsteht beim Glühen von 12 AG. Fe mit 8 MG. Weinstein- und Holzkohlenpulver; sehr hart, schmied- und schweisssbar, an der Luft und im  $\text{H}_2\text{O}$  sehr leicht oxydirbar. Ohne Holzkohle ent-

steht  $\text{Fe}_2\text{K}$  mit ähnlichen Eigenschaften (Calvert und Johnson, A. ch. [3] 45. 454; J. 1855. 326). Girard und Poulain erhielten (Ch. N. 1870. 48) durch Einleiten von K-Dampf in geschmolzenes Roheisen eine Eisenkaliumlegirung von ganz ähnlichen Eigenschaften und in analoger Weise

**Eisenantimonkalium** entsteht bei starkem Glühen von gleichen Theilen Fe, Sb und Weinstein im geschlossenen Tiegel (Serullas).

**Eisennatrium**, das sich den vorhergehenden Legirungen sehr ähnlich verhält.

**Eisenbaryum** erhielten Lampadius (Schw. 15. 146) und Clarke (Gilb. 62. 374), letzterer durch Schmelzen von 1 Thl. Fe mit 2 Thln. Ba vor dem Knallgasgebläse als spröde, bleifarbigte Masse, ersterer aus 1 Thl.  $\text{BaO}$ , 1 Thl. Fe und 0,25 Thln. Kohlenstaub als an der Luft sehr leicht oxydirbare Legirung.

**Eisenmagnesium**. Fe wird mit ölfeuchtem  $\text{MgO}$  durch Erhitzen vor dem Knallgasgebläse in eine metallglänzende, von der Feile nicht angreifbare Legirung umgewandelt (Clarke). Konnte von Parkinson nicht erhalten werden.

**Eisenzink** entsteht beim Schmelzen von Zn in Gegenwart von Fe und zwar als  $\text{FeZn}_{12}$ , in Form kryst., von der Kesselwand ablösbarer Schichten von glänzendem Bruche, wenn Fe in gusseisernen, als  $\text{FeZn}_8$ , in Form einer ausserordentlich spröden, zwischen den Fingern zu kryst. Körnern zerreiblichen Legirung, wenn Fe in schmiedeeisernen Gefässen geschmolzen wird.  $\text{FeZn}_{12}$  ist hart, spröde, strengflüssiger als Zn und vom SG. 6,7 (Berthier, P. A. 52. 340; Elsner, J. pr. 12. 803). Geschmolzenes Zn vermag bis 5% Schmiedeeisen aufzulösen (Dick, B. 1883. 1398).

**Eisenblei**, unmittelbar aus den Metallen nicht erhältlich, wohl aber durch Zusammenschmelzen von  $\text{PbO}$  mit Fe und C (Karsten).

$\text{FePb}_2$  wurde in würfel- und nadelförmigen Krystallen in einem Hohofen gefunden (Sonnenschein, J. pr. 66. 168).

**Eisenkupfer**. Geringe Mengen von Cu finden sich in vielen technischen Eisensorten. Im Allgemeinen lassen sich die beiden Metalle nur schwer legiren. Namentlich C-reiches Fe verbindet sich schwer mit Cu. Mushet (Phil. Mag. J. 6. 81) vermochte mittelst Stabeisen Legirungen mit 1 bis 10% und mehr Fe darzustellen. Bei überwiegendem Cu sind sie kupferroth, bei steigendem Gehalte an Fe werden sie blässer. Eine Legirung mit ca. 67% Cu ist sehr fest; noch Fe-reichere Legirungen sind härter, aber weniger fest und im Bruche blätterig. Riche (D. 214. 159) erhielt aus 94 Thln. Cu und 6 Thln. Fe eine graue, homogene Masse, härter als Cu, hämmer- und streckbar, vom SG. 8,88. Faraday und Stodart stellten aus 19 Thln. Stahl und 1 Thl. Cu eine Legirung mit strahlig-kryst. Oberfläche, härter als Gussstahl, nicht homogen, dar. Forbes (Ch. N. 10. 1) fand im Metall einer alten Buddhastatue 91,02% Cu, 7,59% Fe, 0,02% Ag und 0,005% Au. Struve (N. Petersb. A. Bl. 9. 282) 89,7% Cu, 9,1% Fe und 0,63% Sn. Zur Herstellung von Legirungen aus Fe, Zn und Cu wird erst Fe mit Zn legirt und dann Cu zugesetzt (Dick, B. 1883. 1398).

**Eisensilber**. Nach dem Schmelzen von Fe mit Ag enthält die obere, deutlich geschiedene Lage 0,0125 ihres Gewichtes an Ag, die untere 0,0031 ihres Gewichtes an Fe (Morveau).

**Eisenamalgame** werden erhalten durch Einwirkung von 1%igem Natriumamalgam auf ges. Lsg. von  $\text{FeSO}_4$  (Klauer, A. 10. 89) oder von  $\text{FeCl}_2$  (Schönbein, J. 1861. 95; vergl. Moissan, C. r. 88. 4) oder aus Natriumamalgam, pulverigem Fe und  $\text{H}_2\text{O}$  (Ramann, B. 1881. 1433; vergl. J. 1857. 249; 1876. 281), durch Elektrolyse von Fe-Salzen mit Hg als —Pol (Joule, Ch. C. 1864. 222) oder beim Zusammenreiben von 2 Thln.  $\text{HgCl}_2$  mit 1 Thl. Eisenpulver und Hinzufügen von etwas Hg im Momente der Erhitzung (J. pr. 70. 436). Reinsch (Ch. C. 1870. 4) amalgamirt Fe durch Reinigen mit HCl, Eintauchen in eine mit HCl versetzte Cu-Lsg., Abbürsten des Cu und Eintauchen in eine mit HCl versetzte, sehr verd. Lsg. von  $\text{HgCl}_2$ , Krouchkoll (B. 1884. c. 162) durch Eintauchen von Fe, welches mit dem —Pol eines galvanischen Elementes verbunden ist, in mit angesäuertem  $\text{H}_2\text{O}$  bedecktes Hg, das als +Pol dient. Amalgamirtes Fe rostet sehr schwer. Die Eisenamalgame sind magnetisch, je nach dem Gehalte an Hg flüss. oder fest, in letzterem Falle kryst., immer metallglänzend. Das Amalgam von Ramann war nach  $\text{Hg}_3\text{Fe}_2$  zusammengesetzt.

**Eisenaluminium**  $\text{Fe}_4\text{Al}_2$  entsteht durch zweistündiges Weissglühen von 3 MG.  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ , 40 AG. Fe in Pulverform und 8 MG. CaO. Hart, schmied- und streckbar, oxydirt sich leicht an feuchter Luft. Eine gleichzeitig entstehende Legirung  $\text{Fe}_3\text{Al}_2$  rostet hingegen an der Luft nicht (Calvert und Johnson l. c.). Anwendungen siehe Van Langenhove (Ch. C. 1890. II. 536).

$\text{FeAl}_2$  entsteht beim Zusammenschmelzen von 10 Thln. Al und 3 Thln.  $\text{FeCl}_2$  unter NaCl und KCl und Behandlung des Regulus mit sehr verd. HCl. Eisengraue, hexagonale, durch Säuren und durch Alkalien zersetzliche Prismen (Wöhler).

**Ferromangan** entsteht beim Zusammenschmelzen der Metalle. Das im Handel befindliche Ferromangan mit 20 bis 80% Mn wird aus natürlichen und künstlichen Gemengen von Mangan- und Eisenerzen durch Reduktion mit Kohle und Kalk und zwar um so leichter gewonnen, je mehr das Fe vorwiegt. Browne (B. 1875. 1365) erhielt durch Glühen von 100 Eisenerz, 550 Manganoxyd, 120 CaO, 500 Kohle eine bis 80%ige Legirung. Thomson (D. 199. 394) glühte 100 Manganerz, 10 CaO, 30 NaCl und 30 Steinkohle in einem Flammofen und schmolz das erhaltene schwammige Mn mit Fe zusammen. Ueber die Eigenschaften von Fe-Mn-Legirungen verschiedenen Mn-Gehaltes siehe Hadfield (Ch. C. 1888. 696), Akerman (Ch. C. 1889. I. 679), Kern (Ch. N. 59. 75), Rathke (A. 260. 326). Ferromangan enthält nach Rathke um so mehr gebundenen C und Si, je Mn-reicher es ist. In Legirungen mit weniger als 52% Mn ist das Verhältniss C + Si:Fe + Mn = 1:3, in Mn-reicheren wie 3:8. Mit der sprunghaften Aenderung des C-Gehaltes, welche ihrerseits vom Mn-Gehalt bedingt ist, geht eine entsprechende in der Krystallform einher (vergl. Mallard, Bl. soc. min. 1879; Z. f. Kryst. 1880; Ledebur, Berg- und Hüttenmänn. Ztg. 1885).

## Kobalt.

Co; AG. 58,6; MG. unbekannt; W. in den Kobaltverbindungen scheinbar 2, in den Kobaltverbindungen scheinbar 3.

Geschichtliches. Kobalthaltige Erze scheinen schon im Alterthume zum Färben von Glas verwendet worden zu sein (Fourier, A. ch. 79. 378), auch haben sich die alten Griechen einer Kobaltverbindung als Pigment bedient (Landerer, Repert. 73. 381). Die Bezeichnung Kobalt findet sich schon bei Basilius Valentinus, Paracelsus und Agricola, anscheinend auf Erze angewendet, welche trotz ihrer vielversprechenden äusseren Eigenschaften bei der Verhüttung kein Metall gaben. Später wurden darunter Mineralien verstanden, welche Glas blau färbten. Berthelot (A. ch. [6] 12. 143) ist entgegen dieser allgemein angenommenen Meinung durch die Alchemia Rulandi (Frankfurt 1621) zu dem Schlusse geführt worden, dass die Bezeichnung Kobalt nicht erst im Mittelalter entstanden, sondern auf griechisch-ägyptischen Ursprung zurückzuführen sei. Brand stellte 1735 zuerst das unreine Metall, Kobaltkönig, dessen Strengflüssigkeit und Magnetismus er hervorhob, dar. Seine Untersuchungen wurden bestätigt und weitergeführt durch Bergmann (1780), Tassaert, (Scher. J. 3. 555, 562), Bucholz (ibid. 10. 10), Thénard (ibid. 10. 422), Proust (Journ. 63. 429 und N. Gehl. 3. 410), Berzelius (P. A. 1. 26; 7. 27, 146, 276, 287), Laugier (A. ch. 9. 267; N. Trommsd. 3. 2, 93), Winkelblech (A. ch. 13. 148, 253; J. pr. 6. 62) u. A.

Vorkommen. Gediegen nur im Meteoreisen, in Form von Verbindungen im Kobaltkies  $\text{Co}_3\text{S}_4$ , Tesseralkies  $\text{CoAs}_3$ , Speiskobalt  $(\text{CoNiFe})\text{As}_2$ , Kobaltglanz  $(\text{CoFe})(\text{AsS})_2$ , Kobaltmanganerz  $(\text{CoMn})\text{O} \cdot 2\text{MnO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , Kobaltblüthe  $\text{Co}(\text{AsO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , in sehr geringer Menge im Cerit, Braunstein, Schwefelkies, im technischen Eisen, im Mineralwasser von Neyrac. Wurde spectroscopisch in der Sonne nachgewiesen.

Darstellung und Bildungsweisen. Durch Reduction der Oxyde mittelst H oberhalb  $320^\circ$  (Müller, P. A. 136. 51) oder mittelst Kohle in starker Glühhitze (Berthier, A. ch. 25. 98; Winkler, J. pr. 91. 213) oder mittelst  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und H (Rose), beim Erhitzen des Chlorids in H (Peligot, C. r. 19. 670; vergl. Claudet, Phil. Mag. [4] 2. 253; Shars-



wood, J. 1859. 212 und Schneider, P. A. 101. 387); durch Weissglühen (Berzelius) oder schwaches Glühen (Winkler) von Kobaltoxalat unter Glaspulver oder von einem oxalsauren Kobaltamin im geschlossenen Tiegel (Brunner, Kastn. Arch. 14. 176). Das nach einer dieser Methoden gewonnene — wenn bei sehr hoher T. dargestellt, gesinterte, sonst pulverige — Metall wird im doppelten Kalk- oder im Graphittiegel mit Magnesiefutter im stärksten Gebläsefeuer geschmolzen (Deville, A. ch. 3. 46; Valenciennes, C. r. 70. 607). Ueberschuss an Kohle ist zu vermeiden, weil sonst C-haltiges Co mit wesentlich anderen Eigenschaften, als sie das reine Metall besitzt, entsteht. Statt H können auch Kohlenwasserstoffe benutzt werden. Einschlüsse von CO im umgeschmolzenen Co werden nach Fleitmann (B. 12. 454; 17. c. 511) durch Zusatz von 0,125 % Mg oder einer kleinen Menge einer Mg-, Ni-Legirung hintangehalten. Becquerel (C. r. 55. 18) schied Co mittelst eines mässig starken galvanischen Stromes aus einer konz., durch zeitweiligen Zusatz von  $\text{NH}_3$  möglichst neutral gehaltenen Lsg. von  $\text{CoCl}_2$  aus. Noch verwendbarer ist hierzu eine Lsg. von Kobaltammoniumsulfat.

Aus den immer As, meist Fe, Ni, Bi, Cu, Pb und Mn, oft Sb enthaltenden Erzen bereitet man vorerst reines Kobaltoxyd, welches einem der oben angegebenen Reduktionsverfahren unterworfen wird. In der Technik geht man vom gerösteten und durch diesen Prozess bereits von einem Theile des As befreiten Erze aus, welches in diesem Zustande, mit Quarz gemengt, als Zaffer, Zaffra oder Safflor in den Handel kommt. Es enthält neben den Oxyden des Co und der oben genannten Metalle auch noch deren Arsenite und Arseniate und wird einem der Kupferarbeit ähnlichen Verfahren unterworfen, indem es mit einem Zuschlag von Kalk oder Sand geschmolzen wird. Fe geht in die Schlacke und das Co verbleibt mit As und den übrigen Metallen im Stein, Speise genannt. Die nochmals geröstete Speise, in HCl gelöst und mit nicht überschüssigem Chlorkalk und Kalk versetzt, lässt Ferrarseniat, hierauf mit  $\text{H}_2\text{S}$  behandelt, den Rest des As, Cu, Bi, Pb fallen. Aus der geklärten Lauge erhält man durch fraktionirte Fällung mit Chlorkalk — noch nicht völlig reines — Kobaltoxyd, welches in gewaschenem und geglühtem Zustande zur Verwendung in der Glas- und Porzellanindustrie in den Handel gelangt. Zur völligen Reinigung löst man dieses rohe Oxyd in HCl, entfernt, wenn Fe vorhanden, dieses durch Kochen mit Natriumacetat als basisch essigsaures Salz, fällt durch  $\text{H}_2\text{S}$  CoS und NiS, während Mn in Lsg. bleibt, führt die Sulfide durch Königswasser oder konz. heisse  $\text{HNO}_3$  in Nitrate über und scheidet Co und Ni durch Kaliumnitrit (siehe weiter unten bei Kobaltkaliumnitrit). Das erhaltene Kobaltkaliumnitrit wird durch Kochen mit Soda in reines Kobaltoxyd umgewandelt (Wackenroder, N. Brandes' Arch. 16. 133; Patera, J. pr. 67. 21; Stromeyer, J. pr. 67. 185; de Witt, J. pr. 71. 239). De Witt erhielt auch aus einer schwach sauren Lsg. von Speiskobalt in  $\text{HNO}_3$ , die überdies noch absichtlich mit  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{NiCl}_2$  und  $\text{CuSO}_4$  verunreinigt wurde, durch Zusatz von Kaliumnitrit u. s. w., reines Kobaltoxyd. Zur Scheidung von As und Fe kann auch die salpetersaure Lsg. des gerösteten oder nicht gerösteten Speiskobalts oder der Speise mit etwas mehr Ferrisalz versetzt werden, als zur Umwandlung sämmtlicher Arsensäure in ihr Eisensalz nöthig

ist, worauf sämtliches As und Fe durch  $\text{CaCO}_3$  als Ferriarseniat gefällt wird; darauf entfernt man aus dem Filtr. Bi und Cu durch  $\text{H}_2\text{S}$  (Louyet, J. 1849. 634; Patera l. c.). Wöhler (P. A. 6. 227) schmilzt 1 Thl. Speiskobalt mit 3 Thln.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und 3 Thln. S im bedeckten Tiegel bei so gelinder Hitze, dass das  $\text{CoS}$  nicht schmilzt, erhält dann durch Ausziehen mit  $\text{H}_2\text{O}$  das As fast ganz als Kaliumsulfarseniat in Lsg. und behält die Schwermetalle im Rückstande. Weitere Scheidung mit  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{KNO}_3$  wie oben. Liebig (P. A. 18. 164) schmilzt den feingemahlenen, wenn nöthig mit  $\text{FeSO}_4$  versetzten Speiskobalt mit 3 Thln.  $\text{KHSO}_4$ , erh. so lange noch  $\text{SO}_3$  entweicht, trägt die noch flüssige Masse in heisses  $\text{H}_2\text{O}$  ein, filtr. vom ausgeschiedenen Ferriarseniat ab und entfernt durch  $\text{H}_2\text{S}$  aus dem Filtr. Sb, Cu, Bi. Die schliesslich resultierende Lauge enthält kein Ni, weil  $\text{NiSO}_4$  bei der hohen Endtemperatur der Schmelze zu  $\text{NiO}$  zersetzt wird. Patera erhält die Oxyde des Co und der begleitenden Metalle fast frei von As, indem er das Kobalterz erst mit C, dann mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$  röstet und das entstandene Natriumarseniat mit  $\text{H}_2\text{O}$  auszieht. Weitere Verarbeitung wie oben (vergl. auch Hermbstädt, Schw. 31. 105). Ueber Abscheidung des Co aus der salpetersauren Lsg. des Erzes als Nihaltiges Oxalat, wobei As, Fe und das meiste Ni gelöst bleiben, siehe de Witt (l. c.) und Hess (P. A. 26. 542), weitere Reinigung des Kobaltoxalats Quesneville (J. Pharm. 15. 291 und 411), Fällung des Ni als Nickelammoniumoxalat aus ammoniakalischer Lsg. des Oxalats durch Einwirkung der Luft siehe Stromeyer (l. c.), Ueberführung des schliesslich erhaltenen reinen, auch Mn-freien Kobaltoxalats in  $\text{CoO}$  durch Glühen an der Luft oder in Co durch Glühen beim Luftabschluss Laugier (A. ch. 9. 268; N. Trommsdorff 3. [2] 83). Ueber Verhüttung der Co-Erze siehe auch Flechner (Chem. Ind. 10. 350).

Eigenschaften. Das aus dem Oxyd oder Oxalat bei niedrigerer T. reduzierte Metall ist ein graues, mitunter (bei Gehalt an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) pyrophorisches Pulver, das aus  $\text{CoCl}_2$  durch H gewonnene bildet glänzende Blättchen. Das geschmolzene Co ist dehnbar, und zu Draht gezogen, doppelt so zugfest wie Fe (Deville l. c.), dem es in der Farbe gleicht, und härter als Fe und Ni. Das aus dem Oxyd durch Reduktion im Kohletiegel dargestellte Metall (wohl C-haltig) lässt sich wie Guss-eisen hämmern und zeigt faserigen Bruch. Das von Brunner (siehe oben) dargestellte Co plattete sich, kalt gehämmert, etwas ab, und brach dann; Bruch körnig. SG. 8,132 bis 9,495 (durch H aus Oxyd reduziert (Rammelsberg, P. A. 78. 93), 8,5131 (Berzelius), 8,485 (Brunner), 8,5385 (Tassaert und Haug), 8,7 (Lampadius), 8,68 (Wielander); S. 1800° (v. der Weyde nach Carnelle, B. 1879. 441) 1500° (Pictet, C. r. 88). Durch H aus Oxyd reduziertes und komprimirtes Co besitzt bei 40° den linearen Ausdehnungskoeffizienten 0,00001236, nicht komprimirtes 0,00001279 bei 50° 0,00001244; der mittlere Zuwachs des Ausdehnungskoeffizienten in Hundertmilliontheilen für die T.-Erhöhung um 1° beträgt beim komprimirten Metalle 0,80, beim nicht komprimirten 0,71, die Verlängerung der Längeneinheit bei Erwärmung von 0° auf 100° beim komprimirten 0,001244, beim nicht komprimirten 0,001286 (Fizeau, C. r. 68. 1125). Spez. Wärme 0,10674 zwischen 9° und 97° (Kopp, A. Suppl. 3. 290 nach Reg-

nault). Spez. Brechungsvermögen 0,184 (Gladstone, J. 1868. 118; 1869. 172). Das durch Co-Dampf (Knallgasgebläse mit überschüssigem H) erzeugte Absorptionsspektrum zeigt eine schwache, kontinuierliche Auslöschung in Blau (Lockyer und Roberts, J. 1875. 124). Das linienreiche Emissionsspektrum wurde von Bunsen, Huggins, Thalén und Lecoq de Boisbaudran untersucht. Leitungsvermögen für Wärme ( $\text{Ag} = 1$ ) 0,172, für Schall (Luft = 1) 14,2 (Barret, J. 1873. 131). Elektrische Leitungsfähigkeit bezogen auf Hg bei  $0^\circ$  9,685, abgeleitet aus den auf die Leitungsfähigkeit des harten Ag bezogenen Zahlen, die Leitungsfähigkeit des Ag, bezogen auf Hg = 56,252 gesetzt (Matthiessen und Vogt, P. A. 118. 431; A. 128. 128). Co wird vom Magneten angezogen, kann magnetisirt werden und behält auch bei sehr hoher T. seinen Magnetismus (Gaugain, C. r. 83. 661; 82. 1422, 685). Ueber Magnetisirung des Co siehe auch Rowland (J. 1875. 115). Die elektromotorische Kraft eines  $\text{Zn}|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{Co}$ -Elementes beträgt 56, wenn die des  $\text{Zn}|\text{C}$ -Elementes = 100 gesetzt wird (Recknagel, Komp. d. Exp.-Phys. 1876. 412).

Atomgewicht. Nach der Neuberechnung von Meyer und Seubert (Atomgew. d. Elem. Leipzig 1883) wurde als AG. des Co gefunden: von Rothoff (Ref. v. Berzelius, P. A. 8. 185) durch Ueberführung von CoO in  $\text{CoCl}_2$  und Bestimmung des Cl 58,80, von Dumas (A. 113. 24) durch Analyse von  $\text{CoCl}_2$  58,95, von Schneider (A. 104. 220; 113. 79) durch Bestimmung von Co und C in dem bei  $100^\circ$  getrockneten  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  59,87, von Russell (A. 126. 330; Fr. 2. 480) durch Reduktion von CoO mittelst H 58,95, von Sommaruga (Fr. 6. 340) durch Reduktion des Roseokobaltchlorids mittelst H 59,83, von Winkler (Fr. 6. 22) mittelst der Umsetzung:  $3\text{Co} + 2\text{AuCl}_3 = 3\text{CoCl}_2 + 2\text{Au}$  und Wägen des Au 59,10, von Wesselsky ebenso 58,92 (B. 2. 593), von demselben durch Reduktion des Ammoniumkobaltcyanids 59,00 (B. 2. 592), von demselben durch Reduktion des Phenylammoniumkobaltcyanids (B. 2. 592) 59,05, von R. H. Lee (B. 4. 789) durch Reduktion des Purpurekobaltchlorids mittelst H 58,98, von demselben (ibid.) durch Glühen des Strychninkobaltcyanids 59,00, von demselben (ibid.) durch Glühen des Brucinkobaltcyanids 59,05. Meyer und Seubert entscheiden sich für 58,6 ( $\text{H} = 1$ ). Ausser den angeführten sind noch folgende Bestimmungen vorhanden: Marignac (Arch. des Sciences [Bibl. Univ.] [2] 1. 374) durch Ueberführung von  $\text{CoSO}_4$  in CoO 58,49 bis 58,61. durch Analyse von  $\text{CoCl}_2$  58,57 bis 59,69, durch Analyse des bei  $100^\circ$  getrockneten  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  58,69 bis 58,87, Russell (Ch. N. 20. 20) durch Lösen von Co in HCl und Messung des H 58,61, Zimmermann (A. 232. 334) 58,72 als Minimum, 58,75 als Maximum, 58,74 als Mittel (für  $\text{H} = 1$ ). Auf Grund des von Krüss zu 196,64 berichtigten AG. des Au berechnet dieser aus der Zimmermann'schen Zahl das AG. des Co zu 59,23 (A. 238. 241). Ueber Einwendungen von Krüss und Schmidt gegen die Winkler'sche Methode der Bestimmung des AG. von Co siehe B. 22. 11, Entkräftung derselben durch Winkler (B. 22. 890). Vergl. auch Krüss und Schmidt (B. 22. 2026).

Werthigkeit. In den Kobaltverbindungen ist Co scheinbar zweiwerthig, in den Kobaltverbindungen dagegen, wenn man sie als

$X_3 \equiv \text{Co} - \text{Co} \equiv X_3$  auffasst, vierwerthig. Diese Valenzwerthe entbehren jedoch derzeit einer sicheren Grundlage. Aus Petersen's (O. 10. 580; vergl. Jörgensen, J. pr. [2] 41. 435; 42. 211) MG.-Bestimmungen einiger Kobaltaminverbindungen wäre  $W = 3$  abzuleiten.

**Chemisches Verhalten.** An der Luft bei gewöhnlicher T. unveränderlich, oxydirt sich das kompakte Metall beim Glühen und verbrennt bei heftiger Weissglut mit rothem Lichte zu  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . In feiner Vertheilung oxydirt es sich schon ohne äussere Wärmezufuhr, ist sogar mitunter pyrophorisch (siehe oben). Es zersetzt in der Glühhitze  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf. Löst sich langsam in der Wärme in verd.  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rascher in  $\text{HNO}_3$  mit in der Kälte rother Farbe zu Kobaltosalzen. Wie Fe vermag es in den passiven Zustand überzugehen (Nickles, J. pr. 61. 168). Siehe dagegen St. Edme (C. r. 109. 304). Co bildet — wenn wir hier von den Kobaltaminverbindungen, die eine besondere Stellung einnehmen, den komplizirteren Kobaltcyanverbindungen und den wenig untersuchten Abkömmlingen der Kobaltsäure absehen — zwei Reihen von Salzen: Kobaltosalze vom Typus  $\text{CoX}_2$  und Kobaltisalze vom Typus  $\text{CoX}_3$  oder (?)  $\text{Co}_2\text{X}_6$ . Die ersteren sind beständig, die letzteren, an deren Bildung sich vorwiegend nur schwache Säuren betheiligen, sehr zersetzlich. Die einen entsprechen dem Kobaltoxydul,  $\text{CoO}$ , die anderen dem Kobaltoxyd  $\text{Co}_2\text{O}_3$ . Die wässerigen Lsgn. der Kobaltosalze sind, soweit sie krystallwasserhaltige Salze enthalten — und dies ist zumeist in der Kälte der Fall, sowie bei Abwesenheit von überschüssigen, wasserentziehend wirkenden Säuren — roth, werden aber, wenn die gelösten Salze innerhalb der Lsg. durch T.-Erhöhung oder  $\text{H}_2\text{O}$  entziehende Agentien, wie starke  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Alk., Krystallwasser verlieren(?), blau. Hierüber Näheres bei  $\text{CoCl}_2$ . Ebenso die festen Verbindungen, wenn man sie entwässert oder wenn sie von vornherein  $\text{H}_2\text{O}$ -frei sind. Die Kobaltisalze sind braun oder gelb gefärbt.

**Erkennung.** Co wird in seinen Verbindungen erkannt durch die Indifferenz der sauren Lsgn. gegen  $\text{H}_2\text{S}$ , durch die schwarze, in kalter verd.  $\text{HCl}$  kaum lösl. Fällung von  $\text{CoS}$ , welche sie mit Schwefelammonium liefern, durch die blaue Borax- oder Phosphorsalzperle (vergl. Bunsen, A. 138. 257), durch den gelben kryst. Niederschlag von Kobaltkaliumnitrit,  $\text{K}_6\text{Co}_2(\text{NO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , welcher auf Zusatz von konz.  $\text{KNO}_2$ -Lsg. zu einer freien  $\text{HNO}_3$  oder freien Essigsäure enthaltenden Lsg. eines Co-Salzes entsteht; ferner durch die blaue Färbung  $[\text{Co}(\text{CNS})_2]$  welche  $\text{KCNS}$  in konz. und durch die grünblaue Färbung, welche dasselbe Reagens in verd. Lsg. erzeugt (Schön, Fr. 9. 209), durch die gelbrothe Färbung auf Zusatz von rothem Blutlaugensalz zur ammoniakalischen Lsg. (Skey, Fr. 6. 227), durch die blutrothe Färbung auf Zusatz von  $\text{KCN}$  im Ueberschusse und  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , sehr empfindlich und auch bei Gegenwart von Ni anwendbar (Tattersall, Ch. N. 39. 66 und Papasogli, B. 12. 247). Ueber Erkennung mittelst Natriumhyposulfit siehe Terreil (Bl. [3] 6. 913).

Das Metall als solches hat bisher keine ausgedehntere Anwendung gefunden.

## Kobalt und Sauerstoff.

Co bildet drei gut charakterisirte Oxyde: Kobaltoxydul  $\text{CoO}$  von ausgeprägtem basischem Charakter, Kobaltoxyd  $\text{Co}_2\text{O}_3$  mit nur schwach basischen Eigenschaften und Kobaltoxyduloxyd  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Das Oxyd, welches dem kobaltsauren Kalium entspricht, konnte bisher nicht isolirt werden. Ausserdem wurde von Winkelblech, Braun (Fr. 7. 336) und Gentile (J. pr. 69. 131) die Existenz eines Oxyduloxyds  $\text{Co}_8\text{O}_9 = 6\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$  in hydratischem Zustande, von Winkelblech, Beetz (P. A. 61. 472) und Rose (P. A. 84. 560) die einer Verbindung  $\text{Co}_6\text{O}_7$ , von Rose und Mills (J. 1868. 265) die eines Oxydes  $\text{C}_4\text{O}_5$  behauptet. Neuere Untersuchungen endlich haben die Existenz von  $\text{CoO}_2$ , welches jedoch nicht rein erhalten werden konnte, ergeben.

### Kobaltoxydul.

$\text{CoO}$ ; MG. 74,56<sup>1)</sup>; enthält in 100 Thln. 78,59 Co, 21,41 O.

**Darstellung.** Durch Glühen von  $\text{Co(OH)}_2$  oder  $\text{CoCO}_3$  bei Luftabschluss (Winkelblech, Beetz); durch heftiges Glühen von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  im  $\text{CO}_2$ -Strome (Russell, Soc. 16. 51; Zimmermann); durch Glühen von  $\text{CoCl}_2$  im  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf (Schwarzenberg, A. 97. 212); durch Glühen von pulverigem, aus einem Kobaltoxyd durch H bei niedriger T. dargestelltem Co im offenen Tiegel (Winkelblech). Nach Despretz und nach Regnault (A. ch. 62. 351) entsteht es auch durch Glühen von Co in  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf, nach Proust (J. Phys. 63. 421) durch heftigstes Glühen von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (vergl. Braun, Fr. 6. 83 und Russell), nach Vorster (J. 1861. 310) vorübergehend vor der Reduktion zu Metall, wenn  $\text{Co}_2\text{O}_3$  in  $\text{NH}_3$  geglüht wird.

**Eigenschaften.** Hellbraunes (Russell, Zimmermann), olivengrünes (? Winkelblech, Beetz), hellgrüngraues (? Proust), nicht magnetisches Pulver, wenig hygroskopisch, bei gewöhnlicher T. an der Luft beständig, gibt beim Glühen auf Platinblech und bei Luftzutritt über dem Bunsenbrenner rasch ein höheres, schwarzes Oxyd. Wird beim Erhitzen mit H, CO,  $\text{NH}_3$ , Kohle, K, Na zu Metall reduziert, liefert mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in der inneren Löthrohrflamme pulveriges, magnetisches Metall (Berzelius) mit S oder in  $\text{H}_2\text{S}$  erh.  $\text{CoS}$  (Rose). Löst sich schon in der Kälte leicht in verd.  $\text{HCl}$  mit Rosafarbe, in konz. mit tiefblauer Farbe, in  $\text{HNO}_3$  vom SG. 1,315 in der Kälte und beim Erhitzen mit Rosafarbe, in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Kälte langsam, in der Hitze sehr leicht mit Rosafarbe, in heisser konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tiefblau, in verd. Essig-, Ueberschlo-, Weinsäure in der Kälte langsam, in der Hitze leicht mit Rosafarbe, wird von Oxalsäure in der Kälte allmählich, in der Hitze rasch in schwerlösl., blassrothes Kobaltoxalat umgewandelt, von  $\text{NH}_3$  und verd. Alkalilauge nicht verändert, von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ - und  $\text{NH}_4\text{CNS}$ -Lsg.

<sup>1)</sup> Minimum.

beim Erhitzen unter Entwicklung von  $\text{NH}_3$  roth, von konz. Alkalilauge in der Wärme tiefblau gelöst. Letztere Lsgn. scheiden beim Verdünnen  $\text{Co}(\text{OH})_2$  aus, das sich rasch oxydirt, bei längerem Stehen an der Luft unter Verschwinden der blauen Färbung braunes  $\text{Co}_2(\text{OH})_6$  (Zimmermann).

### Kobalhydroxydul.

Kobaltohydroxyd, hydratisches Kobaltoxydul. Kobaltoxydulhydrat.

$\text{Co}(\text{OH})_2$ : MG. 92,52<sup>1)</sup>, 100 Thle. enthalten 63,34 Co, 34,50 O, 2,16 H.

Entsteht durch Fällung einer Lsg. eines Co-Salzes mit Kalilauge in der Hitze unter möglichstem Ausschluss der Luft als rosenrother, kryst. Niederschlag, nachdem sich vorübergehend ein blaues, basisches Salz gebildet hat (Proust, Frémy. J. 1851. 637). Verliert über 100°  $\text{H}_2\text{O}$ . Oxydirt sich an der Luft (Proust), beim Trocknen oberflächlich (Winkelblech) zu braunem  $\text{Co}_2(\text{OH})_6$ . Hypochlorite bewirken diese Oxydation sehr rasch. Ist nach Frémy stets kalihaltig.  $\text{NH}_3$  fällt nach Beetz zunächst blaue basische Salze, die erst beim längeren Digeriren mit überschüssigem  $\text{NH}_3$  unter Ausschluss der Luft in das rosenrothe Hydroxyd übergehen.  $\text{Co}(\text{OH})_2$  ist eine ausgesprochene Base und liefert mit Säuren leicht die Kobaltosalze. Verhält sich gegen Säuren und  $\text{NH}_4$ -Salze wie  $\text{CoO}$  (vergl. bezüglich des Verhaltens zu  $\text{NH}_4$ -Salzen Beetz, Demarçay, A. 11. 240).

De Schulten erhielt das Kobalhydroxydul als dunkelviolettes Pulver, aus anscheinend orthorhombischen, dichroitischen, doppeltbrechenden Krystallen bestehend, indem er 10 g  $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , in 60 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, mit 250 g KOH in einem mit Leuchtgas gefüllt gehaltenen Gefässe erh. (wobei sich das  $\text{Co}(\text{OH})_2$  in dem Maasse, als die T. stieg, löste) und dann 24 Stunden bei gewöhnlicher T. stehen liess. Hatten sich dann noch keine Krystalle gebildet, so liess sich deren Bildung durch leichtes Schütteln hervorrufen. Die Krystalle werden mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. SG. bei 15° 3,597, an der Luft unveränderlich, lösl. in verd. warmer Essigsäure und warmer Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , unlösl. in  $\text{NH}_3$  und kalter Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Die Krystalle lösen sich in warmer konz. Natronlauge und scheiden sich beim Erkalten in kleineren Formen wieder aus, als aus Kalilauge (C. r. 109. 304).

Bildungswärme des  $\text{Co}(\text{OH})_2$  aus  $(\text{Co}, \text{O}, \text{H}_2\text{O}) = 63400$  cal. (Thomsen, Thermoch. Unters. III. 306).

Die Kobaltosalze entstehen, soweit sie lösl. sind, ausser aus  $\text{Co}(\text{OH})_2$  und  $\text{CoO}$  auch durch Lösen des Metalls oder des Karbonats in den Säuren, soweit sie unlösl. sind, durch doppelte Umsetzung. Lösl. sind die Halogensalze, das Sulfat, Nitrat, Chlorat, Perchlorat, Acetat, unlösl. das neutrale Phosphat, Karbonat, Oxalat, Arseniat u. s. w. Die unlösl. sind rosaroth oder violett, die lösl. im  $\text{H}_2\text{O}$ -haltigen Zustande roth, in  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem lila oder blau. Die rothen Lsgn. färben sich auf Zusatz von 2 bis 3 Vol. konz.  $\text{HCl}$  (oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) intensiv blau

<sup>1)</sup> Minimum.

noch bei einem Gehalte von 0,00005 g Co in 1 ccm (Chancel, J. 1866. 805).

Die Lsgn. der Kobaltosalze lassen theilweise bei Einwirkung von Mg (Roussin), Zn, Cd das Metall fallen. Verhalten gegen Alkalilaugen siehe oben bei  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , gegen  $\text{H}_2\text{S}$  und gegen  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (und Schwefelalkalien) oben bei Co, Erkennung (S. 394). Auch die neutralen Salze mit Mineralsäuren werden durch  $\text{H}_2\text{S}$  nicht, wohl aber das Acetat bei Abwesenheit freier Essigsäure gefällt. Die Fällung durch  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  wird durch Citronen- oder Weinsäure verhindert (Rose, vergl. Field, J. 1861. 863). Die Fällung durch Alkalilaugen wird durch die Gegenwart von  $\text{NH}_4$ -Salzen verhindert. Nur bei Luftzutritt bildet sich etwas braunes  $\text{Co}_2(\text{OH})_6$ . Verhalten gegen  $\text{NH}_3$  siehe oben bei  $\text{Co}(\text{OH})_2$  und weiter unten bei Purpurekobaltchlorid. Neutrale und saure Alkalikarbonate fallen in der Kälte rothes, in der Hitze violettes bis blaues basisches Karbonat.  $\text{NH}_4$ -Salze verhindern die Fällung, ebenso die durch Ammoniumkarbonat bewirkte, die auch im Ueberschusse von  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  lösl. ist. Die Lsgn. der Kobaltosalze werden durch die Carbonate der Erdalkalimetalle erst oberhalb  $75^\circ$  gefällt (Demarçay),  $\text{HgO}$  bewirkt in der Siedehitze vollständige Fällung des Co (Demarçay, Zimmermann), ebenso  $\text{PbO}_2$  (Gibbs, J. 1852. 728),  $\text{KNO}_2$  fällt in konz. Lsgn. sofort, in verd. nach einiger Zeit gelbes, kryst.  $\text{K}_6\text{Co}_2(\text{NO}_2)_{12} + 3\text{H}_2\text{O}$  (Fischer, P. A. 74. 115; St. Edme, C. r. 33. 166) und bewirkt in konz. Lsg. bei Gegenwart der Chloride des Ba, Sr, Ca schwarzgrüne, kryst. Fällungen (Erdmann, J. pr. 97. 385). Natriumhypochlorit fällt nur nach Zusatz von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  braunes  $\text{Co}_2(\text{OH})_6$ , ohne diesen Zusatz erzeugt es hellbraune bis schwarze Färbung (Popp, A. 131. 363, vergl. Field, J. 1861. 309 und Braun, Fr. 7. 348).

Auf Zusatz von KCN fällt vorerst braunes  $\text{Co}(\text{CN})_2$ , das sich bei weiterem Zusatze von KCN mit grüner Farbe löst. Setzt man nun  $\text{KNO}_2$  und etwas Essigsäure zu, so tritt blutrothe bis orangerosa Färbung, dann durch  $\text{NH}_3$  oder mehr Säure Entfärbung ein (Braun, J. pr. 91. 107). Die grünen, KCN enthaltenden Lsgn. werden nicht durch Alkalien, hingegen durch  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und auch Schwefelalkalien röthlichweiss gefällt. Vergl. auch bei Kobalticyankalium. Ferrocyankalium erzeugt einen grünlichen, an der Luft dunkelblau werdenden, Ferricyankalium einen rothbraunen, in  $\text{HCl}$  unlösl. Niederschlag, der sich beim Kochen dunkelgrün färbt (Remelé, J. 17. 715). Mit Citronen- oder Weinsäure und dann mit einem Ueberschusse von  $\text{NH}_3$  versetzte Lsgn. von Kobaltosalzen färben sich auch in grosser Verdünnung mit Ferricyankalium roth (Skey, J. 1867. 850). Nach Tyro ist nicht die Art der Säure wesentlich, sondern nur dass zum Co-Salze Säure überhaupt,  $\text{NH}_3$  im Ueberschusse und rothes Blutlaugensalz zugefügt werde (Fr. 8. 207). Nach Gintl zeigt auch  $\text{Co}(\text{OH})_2$  in rein ammoniakalischer Lsg. dasselbe Verhalten und scheint dabei Rosekobaltcyanid (?) zu entstehen (Fr. 9. 231). Oxalsäure fällt aus Kobaltosalzen allmählich fast vollständig schwach rosenrothes Kobaltoxalat, schwer in  $\text{NH}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  lösl. Saure und neutrale Oxalate der Alkalien fallen unvollständig bzw. gar nicht (Rose). Gerbsäure erzeugt nur in essigsaurer Lsg. eine braunrothe Fällung.

### Kobaltoxyduloxyde.

$6\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3 + 20\text{H}_2\text{O}$  entsteht, wenn man Kobaltonitrat mit  $\text{NH}_3$  versetzt, bis der anfänglich blaue Niederschlag grün geworden, und diesen unter Wasser mittelst eingeblasener Luft bis zur reinen Gelbfärbung oxydirt (Winkelblech, Braun, Fr. 7. 336). Gentele setzt einer Lsg. von  $\text{CoSO}_4$  ausser  $\text{NH}_3$  auch  $\text{KOH}$  zu (J. pr. 69. 131). Hellgelbes Pulver, löst sich in kalten verd. Säuren unter Hinterlassung von  $\text{Co}_2(\text{OH})_6$ , in heissen vollkommen.

$6\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus dem vorhergehenden durch warme Kalilauge. Dunkelbraun, bei  $300^\circ$  getrocknet blauschwarz (Gentele).

$4\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$  entsteht als schwarzes Pulver bei starkem Glühen von  $\text{Co}(\text{OH})_2$  oder feinvertheiltem, bei niedriger T. aus Oxyd mittelst  $\text{H}$  reducirtem Metall (Winkelblech) oder von  $\text{CoCl}_2$  oder Kobaltokarbonat (Beetz, Rose, P. A. 84. 560) an der Luft oder bei sehr heftigem Glühen von  $\text{Co}_2(\text{OH})_6$  (Krok, Act. Univ. Lund 1870). Doch erhielt Rose beim Glühen des bei  $100^\circ$  oder  $150^\circ$  getrockneten basischen Karbonats  $5\text{CoO} \cdot 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , im bedeckten Tiegel auch ausschliesslich  $2\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$ , welches von Mills (J. 1868. 265) sowohl aus Luteo- als auch aus Purpureokobaltchlorid durch Erhitzen mit  $\text{H}_2\text{O}$  im zugeschmolzenen Rohre als schwarzes Pulver gewonnen wurde. Rammelsberg erhielt sowohl aus  $\text{Co}_2(\text{OH})_6$  als auch aus Kobaltokarbonat und -Oxalat bis zur Gewichtskonstanz nur  $\text{Co}_3\text{O}_4$  oder Gemenge von  $4\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$  und  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

$\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$  entsteht durch Glühen des  $\text{Co}_2\text{O}_3$  oder eines der Hydrate dieses Oxyds (Winkelblech, Beetz, Hess, P. A. 26. 542), eines der hydratischen Oxyduloxyde (Rose), des  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , der Kobaltokarbonate und des Oxalats an der Luft (im offenen Tiegel), ebenso aus  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  (Frémy, A. ch. [3] 35. 260) als schwarzes, hygroskopisches Pulver vom SG. 5,833 bis 6,296 (Rammelsberg, P. A. 78. 93). Zimmermann (A. 232. 324) erhielt ein gleiches Präparat durch Glühen des durch  $\text{HgO}$  aus Kobaltosalzlsn. erhaltenen Niederschlages an der Luft über dem Gebläse. Durch Einwirkung von  $\text{O}$  auf glühendes  $\text{CoCl}_2$  oder ein Gemenge von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Kobaltooxalat und Ausziehen des Rückstandes mit konz.  $\text{HCl}$  wurde es von Schwarzenberg (A. 97. 211, vergl. Gorgeu, C. r. 100. 75), durch Erhitzen von Roseokobaltchlorid von Genth und Gibbs (J. 1857. 230) erhalten, im letzteren Fall in harten, stahlgrau glänzenden, mikroskopischen Oktaëdern, nicht magnetisch und von schwarzem Strich, nur in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und schmelzenden Alkalihydrosulfaten lösl. (vergl. Schwarzenberg).

$\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  entsteht bei Einwirkung von  $\text{O}$  bei gewöhnlicher T. auf feuchtes, frisch mittelst überschüssiger Kalilauge gefälltes  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ; braun, in Essigsäure zu einer braunen Flüss. lösl. (Frémy).

$\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  fällt aus einer Lsg. von Roseokobaltsulfat beim Kochen als ein in Oxalsäure mit grüner Farbe lösl. Pulver, welches mit  $\text{HCl}$   $\text{Cl}$  entwickelt (Genth und Gibbs).

$\text{CoO} \cdot 3\text{Co}_2\text{O}_3$  (Mills, Phil. Mag. [4] 35. 257).

Die Lsgn. der Kobaltoxyduloxyde in Säuren werden durch Ferrocyankalium blau gefällt.



**Kobaltioxyd.**

Kobaltoxyd, früher als Hyperoxyd bezeichnet.

$\text{Co}_2\text{O}_3$ ; MG. 166,08<sup>1)</sup>; 100 Thle. enthalten 70,99 Co, 20,01 O.

Es hinterbleibt als braunschwarzes Pulver, wenn man  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  sehr gelinde unter wiederholtem Zerreiben glüht (Proust), so lange rothe Dämpfe entweichen, enthält jedoch immer  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Winkelblech). Gibt beim Glühen je nach der Höhe der T. mehr oder weniger O ab und hinterlässt bei schwachem Glühen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Braun), bei heftigem Glühen CoO (Proust, Braun, vergl. Zimmermann). Wird von H bei 190° bis 300° zu  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , bei höherer T. zu CoO und weiterhin zu pyrophorischem Co reduziert (Moissan, A. ch. [5] 21. 199). Siehe auch bei der Darstellung des Metalls.

**Kobalhydroxyde.**

Kobaltoxydhydrate.

$\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{Co}_2(\text{OH})_6$  oder  $\text{Co}(\text{OH})_3$  entsteht als braunschwarzer, nach dem Kochen leicht auszuwaschender Niederschlag beim Füllen einer Kobaltosalzlg. mit Chlorkalk oder Natriumhypochlorit und Natronlauge (Hess, Winkelblech). Ist wiederholt mit Natronlauge auszukochen, um alles Cl zu entfernen. Wurde auch beim Durchleiten von Cl durch eine wässrige Suspension von  $\text{Co}(\text{OH})_2$  oder Kobaltkarbonat und Auskochen des Niederschlages (Proust, Winkelblech, Braun) und in derselben Weise mittelst Bromwasser (Balard) und durch Füllen einer an der Luft gestandenen, braungewordenen, ammoniakalischen Kobaltosalzlg. mit Kalilauge und Kochen (Winkelblech) erhalten. So dargestellt hat es jedoch nach Frémy die Zusammensetzung  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Verliert innerhalb 8 Tagen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Beim Erhitzen entweicht erst  $\text{H}_2\text{O}$ , dann auch O. Bildungswärme aus  $(2\text{Co}(\text{OH})_2, \text{O}, \text{H}_2\text{O})$  22580 cal., aus  $(\text{Co}_2, \text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O})$  149380 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. III. 306).

$\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Co}_2\text{O}(\text{OH})_4$  entsteht ausser durch die partielle Entwässerung des vorhergehenden durch Fällung einer alkoholischen Lsg. von  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  mit KOH bei ca. 80° (Remelé) und bei der Elektrolyse einer alkalischen Kaliumkobaltotartratslg., welche aus 40 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  für je 500 ccm Flüss. bereitet ist, mittelst zweier Daniell'scher Elemente unter Anwendung von Pt-Elektroden. Hierbei scheidet sich die Verbindung nach einiger Zeit am +Pole anfangs in prächtig irisirenden Häuten, später als glänzend schwarzer Ueberzug aus, der sich nach dem Trocknen im Vakuum in Schuppen abblättert (Wernicke, P. A. 141. 120; vergl. Fischer, Kastn. Arch. 16. 219).

$\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Mills, Phil. Mag. [4] 35. 257).

$\text{Co}_2\text{O}_3$  und dessen Hydrate werden von kalter HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  im Dunkeln kaum angegriffen, im Lichte oder beim Erhitzen

<sup>1)</sup> Minimum.

unter Entwicklung von Cl bzw. O zu Kobaltosalz gelöst (Winkelblech). Wässrige Oxalsäure bildet beim Erhitzen  $\text{CO}_2$  und Kobaltooxalat, Weinsäure und Citronensäure lösen die Hydrate zu den Kobaltosalzen. Konz. Essigsäure löst frisch gefälltes  $\text{Co}_2(\text{OH})_6$  mit intensiv blauer Farbe (Remelé) anfangs mit intensiv braungelber Farbe zu Kobaltiacetat (Beetz).  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  liefert in der Wärme eine dunkle Lsg., aus welcher sich  $\text{Co}_4(\text{SO}_3)_6(\text{NH}_3)_{10} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  gewinnen lässt (Geuther, A. 128. 157).  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  löst frisches Hydrat zu grünem Kobaltokobaltiooxalat.  $\text{KNO}_2$  bildet erst auf Zusatz von etwas Säure Kobaltkaliumnitrit (Geuther). Unterchlorigsaure Salze werden durch selbst sehr geringe Mengen  $\text{Co}_2\text{O}_3$  katalytisch in der Wärme zu Chloriden und O zersetzt.

Die dem Kobaltoxyde  $\text{Co}_2\text{O}_3$  entsprechenden Kobaltisalze der stärkeren Mineralsäuren sind so zersetzlich, dass sie, kaum entstanden, sich spontan noch innerhalb der Lsgn. in die entsprechenden Kobaltosalze umwandeln. Beständiger, und daher in Form seiner wässrigen Lsg. bekannt, ist nur das Kobaltiacetat. Doch zersetzt sich auch dieses beim Erhitzen und Abdampfen. Ausserdem sind einige der Kobaltreihe zugehörige Doppelsulfite und Doppelnitrite in fester Form dargestellt (siehe weiter unten bei Kobalt und Schwefel, sowie Kobalt und Stickstoff). Ueber Verhalten der Lsg. von Kobaltiacetat gegen Ferrocyanium, NaJ, Alkaliooxalat siehe Winkelblech und Remelé, über das Verhalten der frisch bereiteten Lsg. von  $\text{Co}_2(\text{OH})_6$  in HCl gegen rothes und gelbes Blutlaugensalz Braun (A. 125. 163).

### Kobaltdioxyd.



ist in reinem Zustande bisher nicht isolirt worden. Auf die Existenz dieser Verbindung deuten die Beobachtungen von Fischer (Ch. C. 1889. I. 706); Schröder (Ch. C. 1890. I. 933) und Carnot (Ch. C. 1889. I. 706), dass der durch NaClO oder Br und nachfolgenden Zusatz von Alkali oder J und Alkali in Kobaltosalzlsgn. bewirkte Niederschlag immer beträchtlich mehr O enthält, als dem Verhältnisse  $\text{Co}_2:\text{O}_3$  entspricht. Nach Vortmann (B. 24. 2744) ist das atomistische Verhältniss zwischen Co und O in diesen Niederschlägen meist 1:1.7 und nähert sich in einigen Fällen selbst dem Werthe 1:2. Diese Niederschläge halten wie alle durch Alkali gefällten Kobaltoxyde hartnäckig Alkali fest. Vielleicht enthalten sie Alkali- und Kobaltosalze der hypothetischen, kobaltigen Säure  $\text{H}_2\text{CoO}_3$  oder von Polymerisationsprodukten dieser einfachen Säure. Die kobaltige Säure wäre der den Manganiten zu Grunde liegenden manganigen Säure vergleichbar. Auf die Möglichkeit der Existenz von solchen Kobaltiten deuten folgende Beobachtungen von Rousseau (C. r. 109. 64). Indem er ein Gemenge von  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem  $\text{BaCl}_2$  oder  $\text{BaBr}_2$  mit  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem Aetzbaryt auf 1000 bis 1100° erh. und  $\text{Co}_2\text{O}_3$  eintrug erhielt er Krystalle von Baryumkobaltit  $\text{BaCoO}_3$ , welche sich durch Behandlung der erkalteten Schmelze mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Waschen der zurückbleibenden unlösl. Verbindung mit  $\text{H}_2\text{O}$  isoliren liessen. Bei niedrigerer T. und zwar bei der Schmelzhitze des Gemenges erhielt er Baryum-

dikobaltit  $\text{BaCo}_2\text{O}_5$  in Form hexagonaler, lebhaft glänzender Blättchen, welche wie die vorhergehende Verbindung sich in  $\text{HCl}$  unter Entwicklung von  $\text{Cl}$  und in  $\text{HNO}_3$  unter lebhaftem Aufbrausen (von  $\text{O}^?$ ) lösen. Rousseau will selbst das Kobaltsesquioxid  $\text{Co}_2\text{O}_3$  als Kobaltomanganit  $\text{CoCoO}_3$  oder  $\text{CoO} \cdot \text{CoO}_2$  betrachtet wissen. Vielleicht lässt sich auch das sogen. Kaliumkobaltit  $\text{K}_2\text{Co}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  Schwarzenberg's (A. 97. 212), dessen abnorme Zusammensetzung v. Pebal (A. 100. 257) und Mayer (A. 101. 266) bestätigt haben, auf die hypothetische, kobaltige Säure zurückführen. Man könnte es etwa als  $2\text{Co}_3\text{O}_5 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{CoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  oder  $(\text{CoO})_2(\text{CoO}_2)_4 + \text{CoO} \cdot \text{CoO}_2 + \text{K}_2\text{O} \cdot \text{CoO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  betrachten. Das sogen. kobaltsaure Kalium entsteht, indem man 1 Thl. Kobaltokarbonat oder die äquivalente Menge  $\text{CoO}$  oder  $\text{Co}_3\text{O}_4$  mit 6 bis 8 Thln.  $\text{KOH}$  bei etwa der Verdampfungs-T. des letzteren so lange schmilzt, bis sich anfängt Kaliumhyperoxyd zu bilden, d. h. bis eine Probe sich in  $\text{H}_2\text{O}$  unter Entwicklung von  $\text{O}$  löst. Die Schmelze wird nach dem Erkalten mit  $\text{H}_2\text{O}$  ausgelaugt und die zurückbleibende Verbindung so lange mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, als sie noch an dieses Alkali abgibt. Es bildet schwarze, metallglänzende, weiche, nicht magnetische, dünne, sechsseitige, wahrscheinlich rhombische Kryst., welche nicht alkalisch reagiren, sich in verd.  $\text{HCl}$  nicht, in konz. unter Entwicklung von  $\text{Cl}$  lösen und mit  $\text{HNO}_3$  unter Entwicklung von  $\text{O}$   $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  bilden. Nach stärkerem Erhitzen gibt die Verbindung an  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{KOH}$  ab. Beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  wird ein grosser Theil, aber niemals alles  $\text{K}$  entzogen. Mayer will die Verbindung nicht als Salz irgend einer Säure betrachtet wissen.

## Kobalt und Chlor.

### Kobaltchlörür.

#### Kobaltchlorid.

$\text{CoCl}_2$ : MG. 129,34<sup>1)</sup>; 100 Thle. enthalten 45,31  $\text{Co}$ , 54,69  $\text{Cl}$ .

Entsteht unter Feuererscheinung (Rose, P. A. 24. 157) aus dem pulverigen Metall und  $\text{Cl}$ , beim Erhitzen von  $\text{CoS}$  im  $\text{Cl}$ -Strome (Fellenberg), oder oberhalb  $140^\circ$  aus seinen Hydraten (Bersch, A. W. 56. [2] 724; J. 1867. 291). Blassblau, sublimirt ohne zu schmelzen (Fellenberg) im  $\text{Cl}$ -Strome in Form lockerer, sich schlüpfrig anführender Krystallfitter von Leinblüthenfarbe (Proust), nach Fellenberg blaugrün (?). Nach Proust schmilzt es beim Sublimiren. Bildet an der Luft ohne Uebergang das rothe Hydrat  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Bersch). Löst sich in  $\text{H}_2\text{O}$  unter Wärmeentwicklung (Bersch). Lösungswärme  $+18340 \text{ cal}$ . (Thomson, Thermochem. Unters. III. 306). Löst sich in  $\text{H}_2\text{O}$  schnell nur, nachdem es an der Luft roth geworden (Buchholz, Fellenberg). Die ges. Lsg. in Alk. ist tiefblau, in auffallendem Lichte schwarz und enthält bei einem SG. von 1,0107 und bei Anwendung eines

<sup>1)</sup> Minimum.

Alk. vom SG. 0,792 23,66%  $\text{CoCl}_2$ . Die Blaufärbung ist noch bei einem Gehalte von 0,04%  $\text{CoCl}_2$  in der Kälte, bei 0,01% nur mehr nach Erhitzen sichtbar. Mit steigendem Zusatze von  $\text{H}_2\text{O}$  ändert sich die Farbe mehr und mehr gegen Roth. Anwendung zur Bestimmung von  $\text{H}_2\text{O}$  im Alk. siehe Winkler (J. pr. 91. 209). Bildungswärme aus ( $\text{CoCl}_2$ ) 76480 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. III. 306).

$\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus  $\text{CoCl}_2$  an der Luft sowie beim Verdunsten seiner wässerigen Lsg., beim Auflösen von  $\text{Co(OH)}_2$  oder Co oder Kobaltkarbonat in verd. HCl. Carmoisinrothe, nicht zerfliessliche, monokline, kurze Säulen (Brooke, Ann. Phil. 23. 364; Marignac, Rech. sur les formes crist. Genève 1855. 19) vom SG. 1,84 (Rödeker und Ehlers), S. 86,75 (Bersch), Sied. 111° (Bersch). Nach Franz (J. pr. [2] 5. 284) ist das SG. einer bei 17,5° ges. Lsg. 1,3613. Die wässerigen Lsgn. zeigen bei einem Gehalte in Prozenten

an $\text{CoCl}_2$	5	10	15	20	25
SG.	1,0496	1,0997	1,1579	1,2245	1,3002.

Die in eigenem Krystallwasser geschmolzene Verbindung ist blau und erstarrt beim Erkalten zu einer rothen Krystallmasse. Die rothen Krystalle werden schon bei 30 bis 35° indigblau, ohne ihr Gewicht zu ändern, und zerfallen bei 34° zu blassblauen, beim Erkalten sich wieder röthenden Krystallnadeln. Die Bläuung ist durch das Entstehen einer nur bei höherer T. existenzfähigen, gleich zusammengesetzten Modifikation und nicht durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Verlust bedingt (Bersch). Nach Potilizin hingegen (B. 1884. 276 und Bl. [3] 6. 264) beruht die Bläuung auf der Bildung des violetten Hydrates  $\text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , welches sich aus den rosenrothen  $\text{H}_2\text{O}$ -reicheren Krystallen bei 100° im Verlaufe von 4,5 Stunden bildet, oder auch wenn man  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in absolutem Alk. löst und das Lösungsmittel verjagt. Potilizin's Angaben, soweit sie sich auf die Umwandlungs-T. beziehen, stehen nicht bloss mit den Beobachtungen von Bersch in Widerspruch, nach denen kleine Mengen der Krystalle schon durch die Wärme der Hand blau werden und ein Tropfen einer konz. Lsg., an der Luft verdunstend, vom Rande her indigblau wird, während sich rothe Krystalle abscheiden, sondern auch mit der bekannten Thatsache, dass mit einer Lsg. von  $\text{CoCl}_2$  getränktes Papier nicht nur beim Erhitzen blau wird (sympathetische Tinte von Hellot) sondern auch bei gewöhnlicher T. an der Luft einen um so blauerer Farbenton annimmt je trockener die Atmosphäre ist (Wetterblumen, Wetterbilder). Das Hexahydrat verliert bei 111° und bei gewöhnlicher T. neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 Mol., bei 120° 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Nach Clowes (Ch. N. 29. 161) bläut sich eine verd. Lsg. von  $\text{CoCl}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$  merklich erst beim Erhitzen im geschlossenen Rohre über 100°. Nach Tichborne (J. 1872. 28) tritt bei einer 50%igen Lsg. von  $\text{CoCl}_2$  die Bläuung bei 100°, bei einer 25%igen bei 135°, bei einer 10%igen erst bei 207° ein. Godefroy (Bl. 47. 272) findet, dass eine Lsg. von  $\text{CoCl}_2$  bei um so höherer T. blau wird, je weniger HCl sie enthält. Engel (Bl. [3] 6. 3 und 239) führt die auf Zusatz von HCl. beim Erhitzen der rein wässerigen Lsg. und beim Eintrocknen auf Papier oder Gelatine, sowie bei Zusatz von anderen Metallchloriden in einer Kobaltochloridlsg. eintretende Bläuung auf die Bildung von blauen Additionsprodukten mit HCl und MCl zurück. Eine blaue Verbindung

$\text{CoCl}_2 \cdot \text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$  von allerdings grosser Zersetzlichkeit vermochte er auch wirklich durch Abkühlen einer mit  $\text{HCl}$  und  $\text{CoCl}_2$  ges. Lsg. auf  $-23^\circ$  darzustellen, wenn auch nicht zu isoliren. Eine analoge Verbindung  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{LiCl} + 3\text{H}_2\text{O}$  von blauer Farbe hat Chassevent (Bl. [3] 6. 3) erhalten. Für die Existenz der Verbindung  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{HCl}$  auch bei höherer T. als  $-23^\circ$  innerhalb der blauen Lsgn. sprechen nach Engel auch thermische Erscheinungen und die Löslichkeitsverhältnisse einer bei  $0^\circ$  mit  $\text{CoCl}_2$  und  $\text{HCl}$  ges. Lsg. Gegen die Entwässerungstheorie führt er an, dass es gelingt, durch Sättigung einer  $\text{CoCl}_2$ -Lsg. mit  $\text{HCl}$  bei  $0^\circ$  ein rothes Hydrat auszufüllen (vergl. Engel, C. r. 107. 178 und Sabatier, C. r. 107. 42). Ferner dass Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  eine durch  $\text{HCl}$  blaugefärbte Chlorkobaltlsg. röthet, offenbar nur, weil diese Substanzen, fähig stabilere  $\text{HCl}$ -Verbindungen zu bilden, der in der Lsg. bestehenden Verbindung  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{HCl}$  Chlorwasserstoff entziehen und sie so zersetzen. Die bläuende Wirkung der T.-Erhöhung auf eine rein wässrige Lsg. von  $\text{CoCl}_2$  ist nach Engel durch Zersetzung eines Theiles des Chlorids zu  $\text{Co}(\text{OH})_2$  und  $\text{HCl}$  und Ueberführung eines anderen Theiles in  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{HCl}$  vermittelt des bei der Zersetzung frei gewordenen  $\text{HCl}$  zu erklären. In diesem einen Falle darf man allerdings nebenher auch mit Potilizin die Bildung des blauen Hydrates  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  als mitwirkend annehmen. Dass die Bläuung einer Chlorkobaltlsg. auf Papier beim Eintrocknen nicht auf Entwässerung beruht, welche etwa in Folge der Porosität des Papiers irgendwie durch Kapillarwirkung gefördert wird, ergibt sich aus der Beobachtung, dass die Bläuung auf anderen porösen Substraten wie Bisquitporzellan, Kaolin, Asbest bei gewöhnlicher T. auch in trockener Luft nicht eintritt und dass sie andererseits beim Trocknen auf der im gewöhnlichen Sinne nicht porösen Gelatine gerade so zu bemerken ist, wie auf Papier. Papier und Gelatine nimmt Engel an — treten in irgend eine Wechselwirkung mit dem  $\text{CoCl}_2$  und bedingen so die Bläuung. Bei Papier spricht für eine solche Annahme die Thatsache, dass es nicht gelingt, dem Papier das  $\text{Co}$  durch blosses Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  vollkommen zu entziehen. Näheres im Original und auch bei Le Chatelier (Bl. [3] 6.), Wyrubow (ibid.) und Chassevent (ibid.). Die Blaufärbung von  $\text{CoCl}_2$  durch Alk. beruht nach Engel auf der Bildung einer blauen Verbindung beider Körper. Neuestens (C. r. 113. 694) behauptet Etard auf Grund der von ihm bestimmten Löslichkeitskurve des  $\text{CoCl}_2$  die Existenz verschieden gefärbter Hydrate in den Lsgn. dieses Salzes, womit er sich bezüglich Erklärung der Bläuung auf den Standpunkt Potilizins stellt. Charpy (C. r. 113. 794) kommt durch Untersuchung der Dampfspannung der Lsgn. von  $\text{CoCl}_2$  zum Schlusse, dass die Verbindung in der Lsg. in zwei Zuständen existire, die der rothen und der blauen Lsg. entsprechen.

Bildungswärme des Hexahydrates aus  $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  5767 cal., aus  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  2119 cal. Lösungswärme — 2579 cal. (Thomson, Thermik. Untere III. 295).

$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  durch Erhitzen von  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  auf  $121^\circ$  nach Sabatier Bl. 51 oder durch Trocknen im Vakuum dargestellt, bildet eine gefärbte, kryst. Masse, durch Entwässerung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhalten ein dunkelgelblichrothes Pulver.

$\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bildet keine Kryst., welche zum Bersten beim Erhitzen

ohne Gewichtsverlust blau werden. Vergl. die obigen Angaben von Potilizin. Auch die Beobachtungen von Mills bezüglich Entwässerung des Hexahydrats stimmen mit denen von Bersch nicht überein.

Das von Rammelsberg (Kryst. Ch. 47) beschriebene Octohydrat vermochte Marignac nicht zu erhalten. Ditte (A. ch. [5] 22. 552) erhielt aus einer HCl enthaltenden Lsg.  $\text{CoCl}_2$  mit 1.5 bis 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Spectrum einer Lsg. von  $\text{CoCl}_2$  siehe Russell (Ch. N. 51. 259). Das Absorptionsspectrum einer wässerigen Lsg. von  $\text{CoCl}_2$  (bei Gegenwart von HCl?) zeigt nach Russell und Orsmann (Ch. N. 59. 93) eine unverkennbare Aehnlichkeit mit dem Absorptionsspectrum einer ätherischen Lsg. von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ , welche man erhält, wenn man eine wässrige Lsg. von (kobaltfreiem)  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  mit viel HCl versetzt und mit Ae. schüttelt.

**Basisches Kobaltochlorid**  $\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{CoO} + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  wurde von Habermann (M. 5. 432) durch Zusatz von heissem verd.  $\text{NH}_3$  zu siedender Lsg. von  $\text{CoCl}_2$  als pfirsichblüthfarbiger Niederschlag erhalten.

**Ammoniumkobaltochlorid**  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} + 6\text{H}_2\text{O}$ , monokline, zerfliessliche Kryst. (Hautz. A. 66. 284), Merrick (J. 1876. 251) konnte das Salz aus gemischten Lsgn. des Komponenten nicht erhalten.

**Kobaltochloridammoniak**, Kobaltchlorür ammoniak,  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ , aus dem trockenen Chlorid und gasförmigem  $\text{NH}_3$  erhalten; röthlichweisses, voluminöses Pulver. Wird bei  $120^\circ$  unter Verlust von  $2\text{NH}_3$  blau und dann an feuchter Luft sofort roth. Schmilzt bei stärkerem Erhitzen zu einer blauen Flüss., welche kryst. erstarrt und dann blauschwarze Nadeln der Zusammensetzung  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$  enthält. Die letzte Verbindung entsteht auch neben HCl beim Erhitzen von  $\text{CoCl}_2$  im Dampfe von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Rose, Unters. über ammoniakalische Kobaltverbindungen, Heidelberg 1871).

**$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$**  entsteht, wenn man eine Lsg. von  $\text{CoCl}_2$  mit überschüssigem  $\text{NH}_3$  versetzt und erh., bis der grünlichblaue Niederschlag sich zu einer rosenrothen Flüss. gelöst hat, und verschlossen stehen lässt. Dabei scheidet sich die Verbindung in hellmorgenrothen Octaëdern aus, welche über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Verlust von  $\text{NH}_3$  hellblau werden und sich bei  $120^\circ$  in  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  umwandeln (Frémy, Rose). Bei Gegenwart von Ni sammelt sich dieses in den rothen Kryst. an.

Verbindungen von  $\text{CoCl}_2$  mit organischen Basen haben Lippmann und Vortmann (A. W. 78. [2] 596) und Lang (B. 1888. 1588) dargestellt.

**$\text{CoCl}_2 \cdot \text{SnCl}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$**  entsteht aus der warm gemischten Lsg. gleicher MG. der Komponenten: Rhomboëder vom SG. 2,699 (Jørgensen, Dansk. Vid. Selks. Skr. [3] 6. 1865).

**$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{CdCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$**  scheidet sich beim Verdampfen der gemischten konz. Lsgn. von 3 MG.  $\text{CoCl}_2$  und 4 MG.  $\text{CdCl}_2$  an mässig warmem Orte in rothen, rhombischen Säulen ab.

**Mercurikobaltochlorid**, rothe, zerfliessliche Säulen (v. Bonsdorff).

**Kobaltochlorat**  $\text{Co}(\text{ClO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , aus  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$  und  $\text{CoSO}_4$  erhalten, zerfliessliche Octaëder vom S.  $50^\circ$ , lösl. in Alk., zersetzt in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (Wächter, J. pr. 30. 321).

## Kobalt und Brom.

### Kobaltbromür.

#### Kobaltobromid.

$\text{CoBr}_2$ ; MG. 218,12<sup>1)</sup>: enthält in 100 Thln. 26,87 Co, 73,13 Br.

Aus Co und Br-Dampf in der Glühhitze (Berthemot, A. ch. 44. 391) oder aus seinem Hydrate durch Erhitzen (Rammelsberg, P. A. 55. 244): grüne oder blaugrüne, unter theilweiser Zersetzung schmelzbare Masse, zerfließt an der Luft zu einer rothen Lsg.

Eine Lsg. von  $\text{CoBr}_2$  entsteht auch durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}$  und Br auf Co. Die Lsg. hinterlässt, neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdunstend, rothe, verwitterbare Krystalle eines zerfließlichen Hydrats (Rammelsberg), nach Hartley (Soc. [2] 12. 214)  $\text{CoBr}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Das Hexahydrat hinterlässt bei 100°  $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  als blaue Masse, welche sich bei 130° in glänzend grünes, amorphes  $\text{CoBr}_2$  umwandelt. Bildungswärme von  $\text{CoBr}_2$  in wässriger Lsg. aus (Co,  $\text{Br}_2$ , aq) 72940 cal. (Thomsen, Thermoch. Unters. III. 306).

**Kobaltbromür-Ammoniak**  $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{NH}_3$  entsteht aus den trockenen Komponenten (Rammelsberg), löst sich in  $\text{H}_2\text{O}$  mit brauner Farbe unter Abscheidung grüner Flocken.

**Kobaltobromat**  $\text{Co}(\text{BrO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  wird wie das Chlorat erhalten und ist damit isomorph, auch sonst dem Chlorat im Verhalten ähnlich. Lösl. in 2,2 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ . bildet beim Kochen der Lsg.  $\text{Co}_2\text{O}_3$  und Br (Rammelsberg, P. A. 55. 71).

## Kobalt und Jod.

### Kobaltjodür.

#### Kobaltjodid.

$\text{CoJ}_2$ ; MG. 311,68<sup>2)</sup>: enthält in 100 Thln. 18,80 Co, 81,20 J.

Aus Co und J beim Erhitzen: grau-grüne Masse, löst sich in wenig  $\text{H}_2\text{O}$  mit grüner (Erdmann, J. pr. 7. 354) oder brauner (Rammelsberg) in mehr  $\text{H}_2\text{O}$  mit rother Farbe, auch in Alk. lösl. Eine rothe Lsg. erhält man nach Erdmann durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}$  und J auf pulveriges Co unter beträchtlicher freiwilliger Erhitzung. Die wässrige Lsg. hinterlässt beim Abdampfen eine dunkelgrüne zerfließliche Masse.

<sup>1)</sup> Minimum.

<sup>2)</sup> Minimum.

**CoJ<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O** scheidet sich in breiten, hexagonalen Prismen aus, wenn man eine Lsg. von CoJ<sub>2</sub> eindampft, bis sie grün geworden, und dann auf 16° abkühlt, wobei sie braun wird. Bei weiterem Abdampfen erhält man CoJ<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O und aus diesem bei 130° CoJ<sub>2</sub> als schwarzen, graphitartigen Rückstand (Hartley, Soc. [2] 12. 214). Bildungswärme von CoJ<sub>2</sub> in wässriger Lsg. aus (Co, J<sub>2</sub>, aq) 42520 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. III. 306).

**Kobaltjodür-Ammoniak** CoJ<sub>2</sub>.6NH<sub>3</sub> ist wie die analoge Br-Verbindung zu erhalten (Rammelsberg).

**Kobaltojodat** Co(JO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O erhielt Rammelsberg (P. A. 44. 561) beim Erhitzen von Kobaltokarbonat und wässriger HJO<sub>3</sub> und Erkaltenlassen sowie beim Abdampfen der Mutterlauge als violette Krystallkrusten, welche ihr H<sub>2</sub>O bei 200° verloren und beim Glühen in J. O und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zerfielen. Lösl. in 248 Thln. H<sub>2</sub>O von 15°, in 90 Thln. von 100°. Löst sich in wässrigem NH<sub>3</sub> mit rothbrauner Farbe. Clarke erhielt aus einer verdunstenden Lsg. des Salzes rothe Kryst. von Co(JO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 6H<sub>2</sub>O, welche bei 135° 4 Mol. H<sub>2</sub>O abgaben. SG. bei 16° 3,6426, bei 21° 3,6893 (Sill. [3] 14. 280).

**Kobaltoperjodat** 7CoO.2J<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + 18H<sub>2</sub>O will Lautsch (J. pr. 100. 89) beim Abdampfen einer Lsg. von überschüssigem CoSO<sub>4</sub> über trockenem Natriumperjodat und Ausziehen des Rückstandes mit H<sub>2</sub>O als gelblichgrünes Pulver erhalten haben. Rammelsberg (B. 1. 70) vermochte es so nicht zu gewinnen. Er erhielt nur Kobaltojodat und Kobaltoxyd.

## Kobalt und Fluor.

**Kobaltfluorür**, Kobaltofluorid CoFl<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O entsteht beim Verdampfen einer Lsg. von Kobaltkarbonat in überschüssiger, wässriger HFl bis zur Kryst. Rosenrothe Krystallkrusten, lösl. in HFl enthaltendem und unzersetzt in geringem Masse auch in reinem H<sub>2</sub>O (Gay-Lussac, Thénard, Berzelius).

**Basisches Kobaltofluorid** (CoO.CoFl<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O entsteht als blassrothes Krystallpulver aus dem vorhergehenden beim Kochen mit H<sub>2</sub>O neben HFl (oder saurem Kobaltfluorür) oder auch bei Behandlung von überschüssigem Kobaltkarbonat mit wässriger HFl (Berzelius. P. A. 1. 26).

**KFl.CoFl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O**, rosaroth Kryst., aus den gemischten Lsgn. der Komponenten beim Verdunsten erhalten (Wagner, B. 1886. 896).

**NaFl.CoFl + H<sub>2</sub>O** dem vorhergehenden ähnlich und analog dargestellt (Wagner), ebenso:



## Kobalt und Schwefel.

**Dreiviertel-Kobaltsulfid** Co<sub>3</sub>S<sub>2</sub> entsteht nach Hortedahl (C. r. 65. 75) beim Einwerfen von S in eine Retorte, in welcher Co im



Glühen erhalten wird, als metallisch graue (graugelbe, Berzelius) Masse von blätteriger Struktur, ist jedoch nach Proust  $\text{CoS}$ . In verd. Säuren unter Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$  lösl. Bildet sich auch beim Weissglühen von  $\text{CoSO}_4$  im Kohletiegel als geschmolzene Masse von körnigem Bruche, magnetisch (Hortdahl, Berthier), und beim Rothglühen von käuflichem Kobaltsulfid in Form messinggelber, geschmolzener, stark magnetischer Kugeln (Hortdahl).

**Einfach-Schwefelkobalt**, Kobaltosulfid, Kobaltsulfür  $\text{CoS}$ ; MG. 90,58<sup>1)</sup>; enthält in 100 Thln. 64,69 Co, 35,31 S, findet sich natürlich als Syepoorit (Middelton, Phil. Mag. [3] 18. 352), entsteht aus seinem Hydrate (siehe weiter unten) durch Erhitzen für sich unter Luftausschluss (Proust) oder mit S im H-Strome (Rose, P. A. 110. 120) oberhalb einer bestimmten T., unterhalb welcher  $\text{CoS}_2$  und  $\text{Co}_2\text{S}_3$  gebildet werden. — Proust erhält  $\text{CoS}$  auch durch Erhitzen von  $\text{CoO}$  und S und Hortdahl in Form schön metallglänzender, gelblichstahlgrauer, nicht magnetischer, kleiner Prismen, leicht in verd. Mineralsäuren, langsamer in Essigsäure lösl., beim Zusammenschmelzen von trockenem  $\text{CoSO}_4$  mit BaS und NaCl (Geuther, A. 129. 250), in amorphem Zustande durch Erhitzen von Co mit wässriger  $\text{SO}_2$  im geschlossenen Rohre auf 200°.

**Hydratisches CoS** wird durch Alkalisulfid aus Lsgn. von Kobaltsalzen, durch  $\text{H}_2\text{S}$  aus einer Lsg. von Kobaltoacetat (bei Abwesenheit freier Essigsäure), sowie aus  $\text{Co(OH)}_2$  oder Kobaltokarbonat gebildet; schwarz, in kalten, verd. Mineralsäuren nur sehr wlösl., in verd. Essigsäure ganz unlösl. Ueber Verhalten von  $\text{H}_2\text{S}$  gegen Kobaltsalzlsgn. siehe Baubigny (C. r. 105. 751 und Terreil (Bl. [3] 6. 913). Es löst sich in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder HCl unter Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$ , oxydirt sich in feuchtem Zustande an der Luft allmählich zu  $\text{CoSO}_4$  und setzt sich mit den Lsgn. von Salzen des Cu, Ag, Pb, Cd, Fe und Ni zu deren Sulfiden und den entsprechenden Kobaltsalzen um (Proust, Anthon, Repert. 9. 44). In kochender Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  löst es sich nur langsam und unvollständig (Clermont, Bl. 1879). Nach Anthon wird es auch durch Einwirkung von hydratischem MnS auf Kobaltsalzlsgn. erhalten. Bildungswärme aus (Co, S,  $\text{H}_2\text{O}$ ) 21740 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. III. 306).

**Vierdrittel-Schwefelkobalt**  $\text{Co}_3\text{S}_4$  findet sich natürlich als Limneit oder Kobaltkies in regulären, röthlich-silberweissen, mitunter gelb angelaufenen, metallglänzenden Kryst. vom SG. 4,8 bis 5 und Härte 5,5. Entsteht durch Erhitzen einer Lsg. von  $\text{CoCl}_2$  mit Kaliumpolysulfid auf 160° als schwarzgraues, luftbeständiges Pulver (Sénarmont, A. ch. [3] 30. 141).

**Kobaltisulfid**, Anderthalb-Schwefelkobalt, Kobaltsesquisulfid  $\text{Co}_2\text{S}_3$  entsteht beim Erhitzen von  $\text{Co}_2\text{O}_3$  in  $\text{H}_2\text{S}$  bis nicht ganz zum Glühen (Berzelius) oder durch stärkeres Glühen eines Kobaltoxyds mit S und KOH und Wegwaschen der lösl. Reaktionsprodukte; kryst., graphitartig (Berzelius, Fellenberg, P. A. 50. 73); durch Glühen von Kobaltooxysulfid  $\text{Co}_2\text{OS}$  in  $\text{H}_2\text{S}$  erhalten, dunkelgraues Pulver (Arfvedson, P. A. 1. 64). Wird von Cl in der Kälte nicht,

<sup>1)</sup> Minimum.

in der Hitze langsam angegriffen (Rose, P. A. 42. 540), bildet mit Cl in der Hitze  $\text{CoCl}_2$  und Chlorschwefel (Fellenberg).

**Hydratisches Kobaltsulfid** wird durch  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  aus Roseo- und Purpureokobaltsalzen, sowie aus an der Luft gestandenen, ammoniakalischen Kobaltosalzlg. gefällt; unlösl. in KCN (Dingler, Berz. J. 10. 139; Fleck, J. pr. 97. 303).

**Zweifach-Schwefelkobalt**  $\text{CoS}_2$  entsteht, wenn Kobaltokarbonat mit 1,5 oder CoO mit 3 Thln. S bis nicht zum Glühen, eventuell wiederholt, bis das Produkt schwarz geworden ist, erh. wird, oder wenn  $\text{H}_2\text{S}$  auf CoO beträchtlich unter der Glühhitze einwirkt und das Produkt mit HCl ausgekocht wird. Beständig gegen Alkalien und Säuren, wird jedoch von  $\text{HNO}_3$  oder Königswasser angegriffen. Feucht, oxydirt es sich an der Luft zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{CoSO}_4$ . Gibt beim Glühen je nach der T. mehr oder weniger S ab (Setterberg, P. A. 7. 40).

**Kobaltooxysulfid**  $\text{Co}_2\text{OS}$  entsteht nach:  $2\text{CoSO}_4 + 5\text{H}_2 = \text{Co}_2\text{OS} + 5\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$  in der Glühhitze als dunkelgraues, gesintertes Pulver, liefert mit kalter HCl  $\text{CoCl}_2$  und CoS, mit heisser  $\text{CoCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  (Arfvedson, P. A. 1. 64).

**Kobaltothiosulfat**, Kobaltohyposulfit  $\text{CoS}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht bei Fällung von  $\text{CoSO}_4$  mit einer Lsg. von  $\text{SrS}_2\text{O}_3$  und Eindampfen des Filtrats in gelinder Wärme. Verwandelt sich unter  $100^\circ$  in eine (blaue) halbfliß. Masse, welche bei weiterem Erhitzen  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2$  entweichen läßt und S abscheidet (Rammelsberg, P. A. 67. 631; vergl. Terreil, Bl. [3] 6. 913).

**Natriumkobaltothiosulfat**  $5\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CoS}_2\text{O}_3 + 25\text{H}_2\text{O}$ , dunkelblaue, quadratische Kryst., aus den gemischten Lsgn. von  $\text{CoCl}_2$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  auf Zusatz von Alk. und Ae. sich ausscheidend (Jochum, Ch. C. 1885. 642).

**Kobaltosulfid**  $\text{CoSO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{CoSO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht, wenn Kobaltkarbonat in  $\text{H}_2\text{O}$  vertheilt und durch Einleiten von  $\text{SO}_2$  gelöst wird. Nach dem Kochen und Stehenlassen im geschlossenen Gefässe scheiden sich körnige Kryst. des Pentahydrats (Muspratt, A. 30. 280), beim Eindampfen im H-Strome kleine, pfirsichblüthrothe Krystalle des Trihydrats ab. In  $\text{H}_2\text{O}$  fast unlösl. (Rammelsberg, P. A. 67. 361).

**Kaliumkobaltosulfid**  $\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CoSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  entsteht, wenn  $\text{Co}(\text{OH})_2$  mit einer Lsg. von  $\text{KHSO}_3$  gekocht oder  $\text{CoSO}_3$  oder  $\text{CoCl}_2$  mit  $\text{K}_2\text{SO}_3$  erh. wird. Blassrother, kryst. Niederschlag, oxydirt sich an der Luft unter Schwärzung (Schulze, Jenaer Zeitschr. f. Med. u. Nat. 1. 428), vielleicht unter Bildung von

**Kaliumkobaltisulfid**, welches von der beiläufigen Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Co}_2(\text{SO}_3)_3$  durch Erwärmen von hydratischem  $\text{Co}_2\text{O}_3$  mit einer Lsg. von  $\text{K}_2\text{SO}_3$  unter Auftreten alkalischer Reaktion von Geuther (A. 128. 163) als röthlichgelber, unlösl. Niederschlag erhalten wurde. Löst sich in wässriger  $\text{SO}_2$  und in HCl, schwärzt sich an der Luft und läßt sich nicht unzersetzt trocknen (vergl. Schulze l. c.).

**Natriumkobaltosulfid** wie das analoge K-Salz erhalten: dunkelroth, nicht kryst. (Schulze). Verwandelt sich an der Luft in

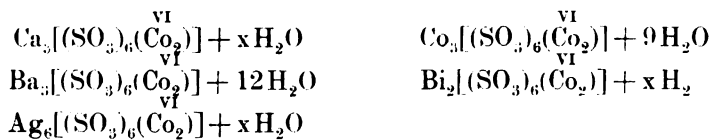
**Natriumkobaltisulfid** (?), ein braunes, kryst. Salz, welches bei  $100^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$  verliert und sich schwärzt (Schulze).

**Ammoniumkobaltosulfat**  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{CoSO}_4 + x\text{H}_2\text{O}$  (Berglund, B. 1874. 469) rosenroth, sehr oxydabel.

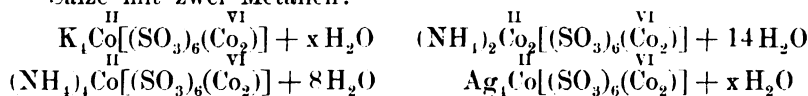
**Kobaltischwefelige Säure**, vermuthlich  $\text{H}_6[(\text{SO}_3)_6(\text{Co}_2)]$ , wurde von Berglund (B. 1874. 469) in Form ihrer wässerigen Lsg. erhalten, indem das Salz  $(\text{NH}_4)_2\text{Co}_2[(\text{SO}_3)_6(\text{Co}_2)]$  in verd. HCl oder  $\text{HNO}_3$  gelöst wurde, oder reiner durch Zersetzung des Ag-Salzes  $\text{Ag}_6[(\text{SO}_3)_6(\text{Co}_2)]$  mittelst HCl (siehe weiter unten). Sie zersetzt sich leicht unter Abgabe von  $\text{SO}_2$  zu ihrem Kobaltosalze  $\text{Co}_3[(\text{SO}_3)_6(\text{Co}_2)]$ . Nach der Zusammensetzung ihrer nachfolgenden Salze ist sie eine sechsbasische Säure. Die  $\text{SO}_2$  in den Salzen lässt sich selbst durch rauchende  $\text{HNO}_3$  nur schwierig in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  überführen. Ihre Konstitution ist durch einen der folgenden Ausdrücke wiederzugeben:

$(\text{H}-\text{O}-\overset{\text{IV}}{\text{SO}}-\text{O})_3 \equiv \text{Co}-\text{Co} \equiv (\text{O}-\overset{\text{IV}}{\text{SO}}-\text{O}-\text{H})_3$  oder  $(\text{H}-\text{O}-\overset{\text{VI}}{\text{SO}_2})_3 \equiv \text{Co}-\text{Co} \equiv (\text{SO}_2-\text{O}-\text{H})_3$ . Ihre Salze und Doppelsalze sind meist amorph, in  $\text{H}_2\text{O}$  wenig oder gar nicht lösl., röthlichgelb. Von verd. HCl oder  $\text{HNO}_3$  werden sie gelöst. Sie wurden dargestellt, indem zur Lsg. des Ammoniumkobaltosalzes in HCl oder  $\text{HNO}_3$  die entsprechenden Metallhydroxyde, -acetate oder -nitrate hinzugefügt wurden.

Salze mit einem Metalle:



Salze mit zwei Metallen:



Den Ausgangspunkt für die ganze Reihe bildet die Verbindung:

**Ammoniumkobaltokobaltisulfat**  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CoSO}_4 \cdot \text{Co}_2(\text{SO}_3)_3 + 14\text{H}_2\text{O}$   $\equiv (\text{NH}_4)_2\text{Co}_2[(\text{SO}_3)_6(\overset{\text{VI}}{\text{Co}_2})] + 14\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Einleiten von  $\text{SO}_2$  in eine an der Luft braungewordene ammoniakalische Lsg. von  $\text{CoCl}_2$  oder Kobaltacetat bis zur Sättigung. Schon während des Einleitens scheidet sich das Salz als undeutlich kryst., gelbliche Fällung ab. Bei länger fortgesetzter Oxydation der Mutterlauge an der Luft wurde das Salz  $(\text{NH}_4)_2\text{Co}_2[(\text{SO}_3)_6(\overset{\text{VI}}{\text{Co}_2})]$  in braunen, rhombischen Krystallen, wie die erste Verbindung in  $\text{H}_2\text{O}$  fast unlösl., in verd. Säuren lösl., erhalten. Aus der Lsg. des Salzes  $(\text{NH}_4)_2\text{Co}_2(\text{SO}_3)_6\text{Co}_2$  in verd. HCl oder  $\text{HNO}_3$  lassen sich andere Salze der kobaltischwefeligen Säure durch Zusatz von freiem Alkali, Alkalinitrat, Alkaliacetat oder der entsprechenden Salze oder Hydroxyde anderer Metalle in Form ganz amorpher, voluminöser, in  $\text{H}_2\text{O}$  ganz unlösl., röthlichgelber Fällungen erhalten.

Berglund bringt die beschriebenen Verbindungen in Analogie mit den Salzen der kobaltisalpetrigen Säure  $\text{H}_6[(\text{NO}_2)_6(\overset{\text{VI}}{\text{Co}_2})]$ .

**Kobaltodithionat**  $\text{CoS}_2\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ , durch Umsetzung von  $\text{Ba}_3\text{S}_2\text{O}_6$  mit  $\text{CoSO}_4$  erhalten; rosenrothe, in  $\text{H}_2\text{O}$  sehr lösl., aber nicht zerfliessliche Krystallmase (Heeren).

**Ammoniakverbindung des Kobaltodithionaths** (Rammelsberg, P. A. 48. 295).

### Kobaltosulfat.

#### Kobaltvitriol.

$\text{CoSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ; MG. 280,14; 100 Thle. enthalten 20,92 Co, 34,20  $\text{SO}_4$ , 44,88  $\text{H}_2\text{O}$ .

Natürlich als Bieberit. Scheidet sich aus der Lsg. des Metalls, Oxyduls oder Karbonats in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  schwierig in rothen, monoklinen Prismen (Marignac, Rech. sur les formes crist. Genève 1855. 49), in schiefen, rhombischen Säulen von der Form des Eisenvitriols (Brooke, Ann. Phil. 22. 120, Mitscherlich) aus. SG. 1,924 (Schiff), 1,958 (Schröder). Geschmack stechend, metallisch, schwach bitter. Lösl. in 24 Thln. kalten  $\text{H}_2\text{O}$  (Persoz), unlösl. in Alk. Wird aus wässriger Lsg. durch Eisessig vollkommen ausgefällt. Nach Tobler (A. 95. 193) lösen 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  bei

	3°	10°	20°	24°	29°	35°	44°	50°	60°	70°
Thle. $\text{CoSO}_4$	26,2	30,5	36,4	38,9	40	46,3	50,4	55,2	60,4	65,7

(vergl. Hauer, J. pr. 103. 114). S. 96 bis 98° (Tilden, J. 1884. 178). An der Luft verwitterbar, verliert das  $\text{H}_2\text{O}$  vollständig beim Erhitzen, wird dabei undurchsichtig und rosenroth und kann ohne merklichen Verlust an  $\text{SO}_3$  gegläht werden (Proust). Farbe im Vergleich zu der des Ni (Müller, J. pr. 96. 344). Lösungswärme - 3570 cal. Bildungswärme aus (Co,  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $7\text{H}_2\text{O}$ ) 162970 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 306). Dissociation in wässriger Lsg. (Müller-Erzbach, P. A. [2] 26. 409). Bei 40 bis 50° lässt die Lsg.

$\text{CoSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  in tafelförmigen, monoklinen Krystallen, isomorph mit dem analogen Zn- und Mg-Salze kryst. (Marignac). Beim Eingiessen einer Lsg. von  $\text{CoSO}_4$  in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht

$\text{CoSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  als pfirsichblüthrothes Pulver (Fröhde, J. 1866. 244). Erh. man nach Zusatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die Flüss. mit dem Tetrahydrate bis zum Auftreten weisser  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Dämpfe, so erhält man

$\text{CoSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  als pfirsichblüthrothes Pulver. Das Monohydrat entsteht auch durch Erhitzen von Purpureokobaltchlorid mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und etwas  $\text{H}_2\text{O}$  auf 220° (Vortmann, B. 1882. 1888). Etard (C. r. 87. 602) erhielt das

**Wasserfreie Kobaltosulfat**,  $\text{CoSO}_4$ , in röthlichen, hexagonalen Prismen durch Lsg. des Heptahydrats in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Kochen.

C, CO, H reduciren das Sulfat in der Glühhitze zu Sulfid (Donath, D. 236. 327).

**Basisches Kobaltosulfat** wird nach Berzelius aus neutralem Sulfat mit einer ungenügenden Menge Alkali fleischroth gefällt.

$4\text{CoO} \cdot \text{CoSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  erhielt Habermann (J. 1884. 321) durch Fällung einer heissen Kobaltsulfatlsg. mit der entsprechenden Menge

$\text{NH}_3$  als blauen, flockigen Niederschlag, welcher bei  $292^\circ$  in braunschwarzes  $4\text{CoO} \cdot \text{CoSO}_4$  (?) übergeht.

$5\text{CoO} \cdot \text{CoSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  erhielt Athanasesco (C. r. 103. 271) durch mehrstündiges Kochen einer Lsg. von  $\text{CoSO}_4$  mit  $\text{CoCO}_3$  oder  $\text{BaCO}_3$  und Erhitzen der filtr. Flüss. in zugeschmolzenen Röhren auf  $200^\circ$  als hellblaues, kryst. Pulver.

**Kaliumkobaltosulfat**  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CoSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , monokline, tafelförmige Krystalle (Murmman und Rotter, A. W. 34. 163; Sénarmont. A. ch. [3] 33. 39). SG. 2,154 (Schiff), des  $\text{H}_2\text{O}$ -freien Salzes 3,103 bei  $4^\circ$  (Schröder). Nach Tobler (l. c.) lösen 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  bei

	$0^\circ$	$12^\circ$	$15^\circ$	$20^\circ$	$25^\circ$	$30^\circ$	$35^\circ$	$40^\circ$	$49^\circ$
$\text{H}_2\text{O}$ -freies Salz	19,1	30,0	32,5	39,4	45,3	51,9	55,4	64,6	81,3

100 Thle. ges. Lsg. enthalten bei

	$20^\circ$	$40^\circ$	$60^\circ$	$80^\circ$
$\text{H}_2\text{O}$ -freies Salz	14	19,5	24,4	31,8

$3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CoSO}_4$  entsteht durch Erhitzen von Kaliumkobaltinitrit mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Sadtlér, Sill. [2] 49. 192).

**Ammoniumkobaltosulfat**  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{CoSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , isomorph mit dem vorhergehenden Salze, ferner mit den beiden analog zusammengesetzten Doppelsalzen des Mg, Zn und Ni. Nach Müller (P. A. 96. 140) pleochroitisch, nach Sénarmont (A. ch. [3] 33. 391) schwach dichroitisch. SG. 1,873 (Schiff). 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen nach Tobler (l. c.) bei

	$0^\circ$	$10^\circ$	$18^\circ$	$23^\circ$	$35^\circ$	$40^\circ$	$45^\circ$	$50^\circ$	$60^\circ$	$75^\circ$
$\text{H}_2\text{O}$ -freies Salz	8,9	11,6	15,2	17,1	19,6	22,3	25,0	28,7	34,5	43,3

**Kobaltmagnesiumsulfat**  $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{CoSO}_4 + 28\text{H}_2\text{O}$  (Winkelblech).

**Kobaltzinksulfat**, grosse, rothe, vierseitige Säulen (Link, Crell, A. 1790. I. 32).

**Cuprikobaltosulfat**  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{CoSO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ , kurze, trikline Prismen (v. Hauer, P. A. 125. 637; Brezina, P. A. 125. 638; Jannetaz, P. A. [2] Beibl. 8. 219).  $\text{CuOS}_4 \cdot 2\text{CoSO}_4 + 30\text{H}_2\text{O}$  (Liebig, Schw. 47. 495). Isomorphe Mischungen von  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{CoSO}_4$  siehe bei Wohlwill (Dissert. Göttingen 1860. 50).

Salze des Typus  $2\overset{\text{I}}{\text{M}}_2\text{SO}_4 \cdot \overset{\text{II}}{\text{MSO}}_4 \cdot \text{CoSO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ , worin  $\overset{\text{I}}{\text{M}} = \text{K}$  oder  $\text{NH}_4$ ,  $\overset{\text{II}}{\text{M}} = \text{Mg, Zn, Cu, Mn, Fe}$ , sind von Vohl (A. 94. 57) dargestellt und beschrieben worden.

**Kobaltisulfat**, angenähert  $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ , wurde von Hugh Marshall (Soc. Edinburgh 59. 760) erhalten, als er eine Lsg. von  $\text{CoSO}_4$  mit oder ohne einen Zusatz von  $\text{KHSO}_4$  elektrolysierte. Dabei waren die Elektroden durch ein Diaphragma getrennt und wurde die Flüss. an der Anode gekühlt. Blaue, seideglänzende, dünne, kleine Nadeln. Zersetzt sich in trockener Atmosphäre rasch unter Verlust von  $\text{H}_2\text{O}$  zu einem erst braunen, dann röthlichen Pulver; in feuchter Atmosphäre hält es sich längere Zeit unverändert. In  $\text{H}_2\text{O}$  sehr lösl., aber die Lsg. zersetzt sich sofort und nimmt eine dunkle Purpurfärbung an, wird dann grau, zuletzt rosa unter Entwicklung von viel O. Löst sich in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  leicht und ohne sofortige Zersetzung zu

einer grünlichblauen Flüss., welche durch Reduktionsmittel sofort, ohne diese in zwei bis drei Tagen reduziert wird. Alkalien fällen die unzersetzte Lsg. schwarz. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst das Salz mit tief rothbrauner Farbe,  $\text{HCl}$  unter Entwicklung von  $\text{Cl}$ .

**Kobaltkaliumalaun** wurde von Hugh Marshall (Soc. Edinburgh 59. 760) durch Elektrolyse einer freien  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  enthaltenden Lsg. von  $\text{CoSO}_4$  oder durch Zusatz von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  zu einer  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthaltenden Lsg. von Kobaltisulfat erhalten. Reguläre Octaëder, zeigt in Lsg. das Verhalten des Kobaltisulfats.

**Kobaltammoniumalaun** wurde von Hugh Marshall analog dem Kobaltkaliumalaun gewonnen. Reguläre, tiefblaue Octaëder.

## Kobalt und Stickstoff.

Gegenüber den älteren Angaben, dass Stickstoffkobalt weder direkt aus den Elementen noch aus Kobaltoxyden oder  $\text{CoCl}_2$  erhalten werden könne (Vorster, J. 1861. 311; vergl. dagegen Frémy, J. 1861. 284), schliesst St. Edme aus der Beobachtung, dass in N geglühtes Co zwar nicht passiv gegen  $\text{HNO}_3$ , aber doch merklich langsamer von dieser Säure angegriffen wird, dass das Metall in der Glühhitze geringe Mengen von N aufzunehmen vermöge (C. r. 109. 304).

## Kobaltamine oder Kobaltiake.

Während die additionellen Verbindungen von Kobaltosalzen, welche entstehen, wenn auf die trockenen Verbindungen  $\text{NH}_3$ -Gas oder auf die gelösten sehr konz. wässriges  $\text{NH}_3$  bei Luftabschluss einwirkt (siehe bei den einzelnen Kobaltosalzen, ferner bei H. Rose. P. A. 20. 147; F. Rose, Ueber ammon. Kobaltverbindungen, Heidelberg 1871; Frémy, A. ch. [3] 35. 527; Rammelsberg, P. A. 55. 245; 48. 155; 44. 561; Bersch, A. W. 56. [2] 729), äusserst zersetzlich sind und den Kobaltcharakter in keiner Weise verleugnen, entstehen durch Einwirkung von Luft auf ammoniakalische Kobaltosalzlsgn., sowie in Folge sekundärer Reaktionen durch Wechselwirkung von  $\text{NH}_3$ , Ammoniumsalzen,  $\text{H}_2\text{O}$  und Säuren mit den primär gebildeten Produkten eine Reihe von Verbindungen, welche allen Erfahrungen nach als Abkömmlinge von Basen zu betrachten sind, welche Co mit 2 bis  $6\text{NH}_3$  in innigerer Bindung enthalten.

Nachdem schon Bergmann die Löslichkeit der Kobaltsalze in wässrigem  $\text{NH}_3$  bemerkt hatte, beobachtete Tassaert (A. ch. 1799. 28. 95) die beim Stehen solcher Lsgn. an der Luft eintretenden eigenthümlichen Farbenwandlungen und machten Thénard (A. ch. 1803. 42. 211) und Proust (A. ch. 1806. 60. 264) auf die dabei stattfindende Absorption von O aufmerksam. Gmelin schloss auf Grund seiner quantitativen Versuche über die Aufnahme von O (Schw. 36. 236) und mit ihm Pfaff (Schw. 35. 486) und Dingler (Berz. J. 10. 139) auf eine Beziehung dieser Verbindungen zu einer Kobaltsäure  $\text{CoO}_2$ , während Beetz (Berz. J. 25. 169) im Hinblick auf die inzwischen von Rose (P. A. 20. 147) ent-

deckten  $H_2O$ -freien Kobaltosalz-Ammoniakverbindungen sie für analoge Ammoniakdoppelverbindungen von Kobaltisalzen ansah, nachdem er sie vorher (P. A. 61. 489) gleichfalls von einer Kobaltsäure abgeleitet hatte. Durch die darauffolgenden Untersuchungen von Genth (A. 80. 275), Frémy (C. r. 32. 509, 808; A. ch. [3] 34. 90; 35. 257), Claudet (Phil. Mag. [4] 2. 253), Rogojski (C. r. 34. 186; A. ch. [3] 41. 445), Gregory (A. 87. 125), Gentile (J. pr. 69. 129), Gibbs und Genth (Researches on the Ammonia-Cobalt-Bases, Washington 1856 und Dana ibid.), Schiff (A. 123. 1. 53), Braun (A. 125. 126), Mills (Phil. Mag. [4] 35. 245), Rose (Unters. üb. ammoniak. Kobaltverb. Heidelberg 1871 und Klein ibid.), Gibbs (Proc. Am. Acad. 10. 1; 11. 1) und die weiter unten citirten Autoren wurde festgestellt, dass theils durch den Oxydationsprozess selbst, theils durch sekundäre Vorgänge und die nachfolgende Wirkung von Säuren, Ammoniumsalzen u. s. w. eine grosse Klasse von salzartigen Verbindungen entsteht, deren Basen Co, N und H, und zwar die beiden letzteren fast immer in demselben Verhältnisse, wie sie im  $NH_3$  vorkommen, und gegenüber dem Co in wechselnden Mengen enthalten. Zu diesen durch Oxydation ammoniakalischer Kobaltosalzlsn. direkt oder indirekt darstellbaren Verbindungen kommen noch solche, welche durch Einwirkung von Alkalinitriten auf ammoniakalische und Ammoniumsalze enthaltende Lsgn. von Kobaltosalzen gewonnen werden.

Die Kobaltiamine lassen sich nach der Zahl der Ammoniakgruppen in die unten aufgezählten Reihen, viele der Reihen nach den gleichartigen Eigenschaften der ihnen angehörenden Verbindungen in mehrere Unterabtheilungen ordnen. Für einzelne dieser Verbindungen ergeben sich nach Petersen (mitgetheilt von Jörgensen, J. pr. [2] 41. 436 und Petersen, O. 10. 580) Molekulargewichte, die darauf hindeuten, dass in den Mol. derselben nicht ( $Co_2$ ), wie man allgemein vor Jörgensen und dieser selbst in früheren Abhandlungen angenommen hatte, sondern  $Co$  enthalten ist. So lange diese Molekulargewichtsermittlungen nicht auf alle Reihen ausgedehnt sind, empfiehlt es sich, für die einzelnen Verbindungen die einfachsten Formeln und bei der Nomenklatur nicht wie bisher zu berücksichtigen, wie viele  $NH_3$ -Gruppen auf je ein Doppelatom, sondern wie viele derselben auf 1 At. Co vorhanden sind. Es ergeben sich, wenn wir an dieser Stelle von einigen wenigen derzeit noch nicht einreihbaren Verbindungen absehen, folgende Hauptklassen und Unterabtheilungen von Kobaltiaminverbindungen. In dieser Uebersicht bedeuten X und X' verschiedene, unter Umständen auch gleiche, Säurereste oder elektronegative Atome und Atomgruppen, der innerhalb der eckigen Klammer stehende Ausdruck den konstanten Atomkomplex oder das Radikal der Reihe und innerhalb der Klammer befindliches X' elektronegative Bestandtheile, welche im Gegensatze zu dem ausserhalb stehenden X besonders fest gebunden sind;  $OH_2$  innerhalb der Klammer ist Konstitutionswasser, nach Jörgensen  $-OH_2-$ ; in der bisher üblichen Nomenklatur, welcher die verdoppelten Formeln zu Grunde gelegt waren, sind die Zahlworte unserer Reihennamen verdoppelt.

1. Diaminreihe  $[Co(NH_3)_2]X_1M$ : X ist hier ausschliesslich  $NO_2$ , an Stelle von M kann die äquivalente Menge von M stehen.

2. Triaminreihe  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3]\text{X}_3$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_2, \text{NO}_2, \frac{1}{2}\text{SO}_4$  u. s. w.
3. Tetraminreihe
  - a) Praseoreihe  $[\text{X}'\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{X}$ ;  $\text{X}' = \text{Cl}$  oder in der
  - b) Croceoreihe  $[(\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{X}$ , welche als eine Unterabtheilung der Praseoreihe betrachtet werden kann,  $\text{NO}_2$ .
  - c) Tetraminpurpureoreihe  $[\text{X}'\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)]\text{X}_2$ ,
  - d) Tetraminroseoreihe  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]\text{X}_3$ ,
  - e) Fuskoreihe  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})\cdot\text{X}_2$ .
    - $\alpha$ ) Frémy's Fuskosalze, isomer mit
    - $\beta$ ) Vortmann's Fuskosalzen.
4. Pentaminreihe
  - a) Pentaminpurpureoreihe  $[\text{X}'\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$  und innerhalb derselben, je nachdem  $\text{X}' = \text{Cl}, \text{Br}, \frac{1}{2}\text{SO}_4, \text{NO}_2, \text{NO}_2$ , Pentaminchlorpurpureo-, Pentaminbromopurpureo-, Pentaminsulfatopurpureo-, Pentaminnitratopurpureo- und Pentaminnitritopurpureo- (oder Xantho-)Reihe,
  - b) Pentaminroseoreihe  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]\text{X}_3$ .
5. Hexamin- oder Luteoreihe  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ .
6. Eine besondere Stellung nehmen die Oxykobaltamine  $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{OH})(\text{OOH})]\text{X}_4$  und ihre nächsten Derivate ein.

Für die Beurtheilung der Konstitution der Kobaltamine sind selbstredend auch die Erfahrungen massgebend, welche an den stickstoffhaltigen Chrom-, Platin- und Rhodiumbasen, die sich in vielen Stücken den Co-Basen ausserordentlich ähnlich verhalten, gemacht wurden. Die Beobachtung Jörgensen's, dass die Funktion des  $\text{NH}_3$  in vielen Metallammoniakverbindungen auch von tertiären organischen Stickstoffbasen übernommen werden kann, ohne dass der Charakter dieser Metallverbindungen dadurch wesentlich alterirt wird, führt direkt zur Annahme, welche von Claus und von Blomstrand (Chemie der Jetztzeit, Heidelberg 1859) vermuthungsweise schon früher ausgesprochen worden war, dass der N und H in den Kobaltaminen wie in den ihnen analogen Verbindungen anderer Metalle als  $-\text{NH}_3-$  vorhanden sei und dass eine grössere Zahl solcher zweiwerthiger Reste im Stande sei, sich zu mehr oder weniger langen Ketten einerseits mit dem Metallatom, andererseits unter einander und mit Säureresten X zu binden. Von grosser theoretischer Tragweite ist auch die bereits erwähnte Entdeckung Petersen's (s. u.), dass die Vertreter einiger Reihen von Kobaltaminen ein einzelnes, trivalentes Co-Atom enthalten. Dadurch war die Frage nach der Vertheilung der  $-\overset{\text{v}}{\text{N}}\text{H}_3-$ -Reste bedeutend vereinfacht. In der That vermochte nun Jörgensen an der Hand dieser Beobachtung, sowie des eigenthümlichen Verhaltens der elektronegativen Atomgruppen in einigen dieser Verbindungen weitergehende, plausible Schlussfolgerungen bezüglich der Vertheilung der  $\text{NH}_3$ -Reste in den Tetramin-, Pentamin- und Hexaminverbindungen zu ziehen, welche weiter unten mitgetheilt werden sollen.

### Diaminreihe.

Von Kobaltdiaminen sind nur Verbindungen des Typus  $\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_3\cdot\text{MNO}_2$  bekannt. Sie entstehen, so die K- und  $\text{NH}_4$ -



Verbindung, durch Einwirkung von  $\text{MnO}_2$  auf eine viel  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  enthaltende Lsg. von  $\text{CoCl}_2$  oder aus diesen direkt darstellbaren Verbindungen durch doppelte Umsetzung. Sie wurden von Erdmann (J. pr. 97. 385) entdeckt und auch von Gibbs untersucht. Sie sind gelbe oder braune kryst. Körper, in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  meist schwer, zum Theil sehr schwer lösl.

**Diaminkobaltkaliumnitrit**, Erdmann'sches Salz  $\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)\text{K}$ . MG. ber. 316,1; gef. 288 (Petersen, O. 10. 583). Beim Versetzen einer viel  $\text{NH}_4\text{Cl}$  enthaltenden Lsg. von  $\text{CoCl}_2$  mit  $\text{KNO}_2$  im Ueberschusse und gelindem Erwärmen entstehen gelbe bis grüngelbe, glimmerartige Schüppchen von inkonstanter Zusammensetzung, später unter gleichzeitiger Entwicklung von  $\text{N}_2\text{O}_3$  braune, glasglänzende Prismen obiger Zusammensetzung. Nach Jörgensen (J. pr. [2] 23. 249 Anmerk.) löst man 10 g Kobaltkarbonat in der eben zureichenden Menge  $\text{HCl}$ , fügt von letzterer noch einen Tropfen zu, verd. auf 200 ccm, löst in der Flüss. 70 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , erw. auf  $50^\circ$  und giesst eine ebenso warme Lsg. von 100 g  $\text{KNO}_2$  in 100 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  zu. Nach halbstündigem Digeriren bei  $50^\circ$  scheidet sich beim Erkalten das Erdmann'sche Salz und ein schmutziggelber feiner Niederschlag aus, welcher sich von ersterem durch einmaliges Schlämmen zum grössten Theile trennen lässt. Das Rohprodukt wird aus wenig heissem  $\text{H}_2\text{O}$  umkryst. Ausbeute 100% des angewandten  $\text{CoCl}_2$ . Rhombische Kryst., in  $\text{H}_2\text{O}$  mit dunkelgelber Farbe lösl., lässt, in wässriger Lsg. gekocht,  $\text{NH}_3$ , in einer engeren Röhre erh.  $\text{N}_2\text{O}_3$  entweichen, gibt in seiner Lsg. weder mit  $\text{KOH}$ , noch mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  eine Fällung (Erdmann).

**Diaminkobaltammoniumnitrit**  $\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4 \cdot \text{NH}_4$  wurde durch Verdunstung einer neutralen, am besten alkoholischen Lsg. von  $\text{CoCl}_2$  mit viel  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  erhalten. MG. ber. 281, gef. im Mittel 297 (Petersen l. c.). Nach Sadtler entsteht daneben (Sill. [2] 49. 198)  $\text{Co}(\text{NO}_2)_6(\text{NH}_4)_3$  und  $\text{Co}(\text{NO}_2)_5(\text{NH}_4)_2$ . Ist die Lsg. sauer, so bildet sich auch etwas  $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$  (Gibbs).

Die Salze der Erdalkalien, des Co, Ni und Cu können wegen ihrer relativ grossen Löslichkeit nur durch Umsetzung der Chloride dieser Metalle mit der Ag-Verbindung erhalten werden (Gibbs). Die nachfolgenden Salze wurden durch Fällung dargestellt (Gibbs).

**Diaminkobaltnitritblei**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_2 \cdot \text{Pb}$ , feine, spitze, orangebraune Blättchen.

**Diaminkobalthalliumnitrit**  $\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4 \cdot \text{Tl}$ , sherryfarbiger Niederschlag, umkryst., gut ausgebildete Prismen.

**Diaminkobaltmercuronitrit**  $\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4 \cdot \text{Hg}$ , orangegelber, kryst. Niederschlag.

**Diaminkobaltsilbernitrit**  $\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4 \cdot \text{Ag}$ , gelber bis orangegelber Niederschlag, umkryst., glänzende Tafeln (Erdmann, Gibbs).

### Triaminreihe.

Die Verbindungen der Triaminreihe  $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{X}_3$  scheinen aus den Tetraminkobaltsalzen durch Austritt von  $\text{NH}_3$  zu entstehen. Denn Vortmann vermochte nach der von ihm empfohlenen Darstellungsmethode (B. 1882. 1897) aus Tetraminkobaltkarbonat durch Lösen in  $\text{NH}_3$  und Abdampfen unter Zusatz von etwas  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  und zweimalige Wiederholung dieser Operation aus dem Rückstande Triaminkobalt-

karbonat zu gewinnen. Auch die von Rose gegebene Vorschrift zur Darstellung des Dichrokobaltchlorids oder Triaminkobaltchlorids, der am längsten bekannten Verbindung dieser Reihe (s. u.), widerspricht dieser Anschauung nicht. Charakteristisch für die Verbindungen der Reihe ist ihre grosse Zersetzlichkeit gegenüber den Alkalien. Ihre Lsgn. scheiden auf Zusatz von Kalilauge sofort Kobalhydroxyd ab, während Tetraminsalze dies erst nach längerem Stehen, Pentamin- und Hexaminverbindungen erst in der Kochhitze thun.

Die Triaminsalze sind in  $H_2O$  bei Weitem löslicher als die Verbindungen der ammoniakreicheren Reihen. Durch Einwirkung konzentrierter Säuren werden aus ihren Lsgn. Pentaminsalze gefällt.

**Triaminkobaltchlorid.** Dichrokobaltchlorid  $Co(NH_3)_3Cl_3 + H_2O$  erhielt Rose (Untersuchungen über ammoniak. Kobaltverbindungen, Heidelberg 1871), indem er bei gewöhnlicher T. auf ammoniakalische Lsg. von  $CoCl_2$  Luft so lange einwirken liess, bis sich Kobalhydroxyd abzuschcheiden begann, dann mit überschüssiger  $HCl$  versetzte und aus dem nach einiger Zeit abgeschiedenen Produkte die schwerer lösl. Verbindungen der höheren Reihen durch systematische Auslaugung mit kleinen Mengen  $H_2O$  entfernte. Vortmann (l. c.) löst rohes Tetraminkobaltkarbonat in  $H_2O$  unter Zusatz von  $NH_3$  und etwas  $(NH_4)_2CO_3$ , dampft auf dem Wasserbade ein, löst den Rückstand in derselben Weise, dampft abermals ein und wiederholt dies ein drittes Mal. Der Rückstand enthält nun ausser Kobalhydroxyd wesentlich nur Triaminkobaltkarbonat. Er wird mit halbverd.  $HCl$  (d. i. 1 : 1) übergossen, wobei sich das Kobalhydroxyd unter Entwicklung von  $Cl$  löst, und die trübe Flüss. unter stetem Umschütteln bis eben zum Sieden erh., dann rasch mit  $H_2O$  gekühlt. Beim Erkalten scheidet sich Dichrokobaltchlorid, noch mit etwas Praseokobaltchlorid verunreinigt, als feinkryst. Pulver ab. Es wird davon durch Lösen in  $HCl$ -haltigem  $H_2O$  und. Filtr. befreit und aus der Lsg. wieder durch Zusatz von mehr konz.  $HCl$ , Erhitzen bis fast zum Kochen und Abkühlen abgeschieden. Statt vom Tetraminkobaltkarbonat kann man auch vom Kobaltokarbonat ausgehen, welches man durch 2tägiges Stehenlassen an der Luft in ammoniakalisch kohlensaurer Lsg., Eindampfen auf dem Wasserbade bis auf einen kleinen Rest und schliesslich zur Trockne im Vakuum in Tetraminkobaltkarbonat überführt. Triaminkobaltchlorid scheidet sich aus vollkommen neutraler Lsg. in plattenförmigen Aggregaten von gut ausgebildeten Pentagonal-dodekaëdern, aus sauren Lsgn. in federartig gestreiften, zackigen Tafeln ab. Die kleineren Krystalle sind grün, grössere rothbraun bis undurchsichtig schwarz. Dieser Dichroismus ist besonders gut an zerdrückten grösseren Krystallen, sowie bei mikroskopischer Betrachtung eines Kryst. wahrzunehmen. Löst sich leicht in  $H_2O$ , anfangs mit grünlichblauer, dann mit rein blauer Farbe, in verd. Alk., verd. Säuren und konz.  $H_2SO_4$ . Aus letzterer Lsg. durch  $HCl$  fällbar. Die wässrige Lsg. bildet beim Kochen  $NH_3$  und Kobalhydroxyd, die salzsaure Pentamin-kobaltpurpureochlorid (Rose), beim gelinden Erwärmen Tetramin-purpureochlorid. Verhalten gegen Kalilauge s. o.  $HgCl_2$  gibt einen dunkelgrünen, blätterigen Niederschlag.  $K_2Cr_2O_7$  gelbgrüne Blätter.  $H_2PtCl_6$  keine Fällung (Vortmann). Das trockene Salz zersetzt sich beim Erhitzen im Vakuum zu  $CoCl_2$ ,  $NH_4Cl$  und  $N$  (Rose).

**Triaminkobaltsulfat**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3](\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Das rohe Triaminkobaltkarbonat (s. o.) wird in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst und aus dieser Lsg. durch Alk. das Triaminsulfat als rothes Oel gefällt, welches nach wiederholtem Durcharbeiten unter immer erneuerten Mengen Alk. fest wird. Die wässerige Lsg. des Triaminsulfats gibt mit  $\text{HCl}$  einen rothen Niederschlag, welcher sowohl  $\text{Cl}$  als  $\text{SO}_3$  enthält und aus Tetraminsalzen besteht.  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  liefert einen schmutzig grünen, bald hellbraun werdenden Niederschlag,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  nur eine Trübung und erst nach längerer Zeit eine hellbraune Fällung (Vortmann); Künzel's (J. pr. 72. 209) „Hexaminkobaltsulfat“  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$ , nach unserer Nomenklatur Triaminkobaltsulfat, ist nach Geuther Luteokobaltnitrit-Kobaltnitrit (siehe bei den Luteokobaltsalzen).

**Triaminkobaltnitrat**  $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Kann analog dem Sulfate dargestellt werden. Wurde von Vortmann bei der Darstellung des Tetraminnitrats in dem in  $\text{HNO}_3$  am leichtesten lösl. Antheile vorgefunden, als er oxydirte ammoniakalische Kobaltkarbonatlsg. auf einen kleinen Rest eindampfte, mit  $\text{HNO}_3$  versetzte und den erhaltenen Niederschlag mit unzureichenden Mengen  $\text{HNO}_3$ -haltigen  $\text{H}_2\text{O}$  auszog. Wird aus seiner Lösung in sehr verd.  $\text{HNO}_3$  durch weiteren Zusatz von  $\text{HNO}_3$  gefällt und durch Auflsg. der Fällung in  $\text{H}_2\text{O}$  unter Zusatz von wenig  $\text{HNO}_3$  und Verdunstenlassen neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{CaO}$  als kirschrothes, kryst., zerfließliches Salz rein gewonnen (Vortmann).

**Triaminkobaltnitrit**  $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$  erhielt Erdmann neben viel Xanthokobaltsalz beim Versetzen einer Lsg. von  $\text{CoCl}_2$  mit einer Mischung von  $\text{KNO}_2$  und  $\text{NH}_3$  (J. pr. 97. 406), Gibbs durch Einwirkung von  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  auf  $\text{CoCl}_2$  bei Gegenwart einer geringen Menge freier Essigsäure. Scheidet sich aus der Reaktionsflüss. in hell bräunlichgelben, rhombischen Blättern, beim Umkryst. aus heissem  $\text{H}_2\text{O}$  in tief gelben, glänzenden Nadeln oder Blättchen ab. Wösl. in kaltem, ziemlich llösl. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$ . Scheidet bei längerem Kochen in  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{Co}_2(\text{OH})_6$  ab (Erdmann). Gibt keinen Niederschlag mit  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , ebenso wenig mit Pentaminpurpureo- und -Roseosalzen oder Luteokobaltsalzen, woraus Gibbs auf die Abwesenheit der Radikale  $\text{Co}(\text{NH}_3)_4$ ,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5$ ,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6$ ,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4$  und  $\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  schliesst. Isomer mit Triaminkobaltnitrit sind: Luteokobaltkobaltnitrit  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ ,  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ , Luteokobaltdiaminkobaltnitrit  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \cdot [\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ , Pentaminpurpureokobaltnitrit  $[\text{NO}_2 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_5]_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2$ , Xanthokobaltdiaminkobaltnitrit  $[\text{NO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5] \cdot [\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_2$  und Croceokobaltdiaminkobaltnitrit  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2] \cdot [\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ , welche in derselben Reihenfolge durch Fällung von Luteokobaltnitrat mit dem Erdmann'schen Salze als orangegelber, körniger, von Luteokobaltnitrat mit Natriumkobaltnitrit als gelber, kryst. Niederschlag von Pentaminpurpureonitrat und Natriumkobaltnitrit in Form orangerother bis rubinrother octaëdrischer Kryst., von Xanthokobaltnitrat mit dem Erdmann'schen Salze als tief orangerother, aus  $\text{H}_2\text{O}$  umkryst. Niederschlag, von Croceokobaltnitrat mit dem Erdmann'schen Salze als orangegelber, aus heisser Lsg. körnig kryst. Niederschlag erhalten wurden (Gibbs).

**Neutrales Triaminkobaltkarbonat**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3]_2(\text{CO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (?). Die llösl. Partien von der Darstellung des Tetraminkobaltkarbonats werden aus ihrer wässerigen Lsg. durch Alk. gefällt und die kirschrothe ölige Fällung, welche aus dem basischen Karbonate besteht, in

H<sub>2</sub>O gelöst, worauf man die Lsg. an der Luft verdunsten lässt. Das Salz hinterbleibt in Form eines kryst. Kuchens (Vortmann).

**Basisches Triaminkobaltkarbonat**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{OH})(\text{CO}_3)]_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  wird aus dem beim neutralen Karbonate erwähnten rothen Öle durch wiederholtes Lösen in H<sub>2</sub>O und partielles Fällern mit Alk. anfangs ölig, nach längerem Verreiben mit Alk. kryst. erhalten (Vortmann).

### Tetraminreihe.

Die Verbindungen dieser Reihe, welche einer vollständigeren Untersuchung bedürfen, zerfallen in folgende Unterabtheilungen:

Verbindungen der	Praseoreihe	$[\text{X}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{X}$ .
"	"	Croceokobaltreihe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{X}$ .
"	"	Tetraminpurpureoreihe $[\text{XCo}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)]\text{X}_2$ .
"	"	Tetraminroseoreihe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]\text{X}_3$ .
"	"	Fuskokobaltreihe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})]\text{X}_2$ .

Die Praseokobaltverbindungen enthalten zwei elektronegative Radikale oder At. X in festerer Bindung, derart, dass z. B. das Praseokobaltchlorid mit AgNO<sub>3</sub> in der Kälte nur ein Drittel seines Cl als AgCl fallen lässt. Jörgensen nimmt an, dass die Praseoverbindungen X<sub>2</sub> direkt an Co gebunden enthalten. Zieht man aus den kryoskopischen MG.-Bestimmungen von Petersen (Jörgensen, J. pr. [2] 41. 436), welche für das unzweifelhaft in die Praseoreihe gehörende Diäthylendiamin-Dichlorpraseokobaltchlorid die Molekularformel  $[\text{Cl}_2\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2]\text{Cl}$  ergeben haben<sup>1)</sup>, den Schluss, dass auch die anderen Praseokobaltverbindungen nur 1 At. dreiwertigen Co im Mol. enthalten, so gelangt man in Anlehnung an die von Blomstrand (Chemie der Jetztzeit, Heidelberg 1869) entwickelte Anschauungsweise mit Jörgensen zur Formel  $\text{X} \text{---} \text{Co} \text{---} \text{NH}_3 \text{---} \text{NH}_3 \text{---} \text{NH}_3 \text{---} \text{NH}_3 \text{---} \text{X}$  als dem wahrscheinlichsten Ausdrucke für die Konstitution der Praseokobaltsalze. Die Praseoverbindungen gehen durch Aufnahme der Elemente des H<sub>2</sub>O, wie Jörgensen annimmt, als Oxingruppe  $\text{---} \text{OH}_2 \text{---}$ , in die Salze der Tetraminpurpureoreihe über  $\text{X} \text{---} \text{OH}_2 \text{---} \text{X} \text{---} \text{Co} \text{---} (\text{NH}_3)_4 \text{---} \text{X}$  über. Diese sind den Purpureosalzen der Pentaminreihe vergleichbar, insofern sie ein Drittel ihres X fester gebunden enthalten, und den Roseosalzen der Pentaminreihe, insofern sie wie diese durch die Gruppe  $\text{---} \text{OH}_2 \text{---}$  zu den Oxinverbindungen gehören. Wie die Roseosalze der Pentaminreihe durch Verlust von H<sub>2</sub>O in Purpureosalze derselben Hauptreihe übergehen, so wandeln sich die Tetraminpurpureoverbindungen durch Verlust von H<sub>2</sub>O in Praseosalze um. Wird OH<sub>2</sub> durch NH<sub>3</sub> ersetzt, so entstehen aus den Tetraminpurpureoverbindungen Pentaminpurpureosalze, gerade so wie (s. u.) aus Pentaminroseoverbindungen die Luteoverbindungen gebildet werden. Daraus ergibt sich als wahrscheinlichste Constitutions-

<sup>1)</sup> In jüngster Zeit hat Petersen (O. 10. 580) kryoskopische MG.-Bestimmungen von Verbindungen der Diamin-, Tetramin-, Pentamin- und Luteokobaltreihe veröffentlicht, welche durchweg zu Molekularformeln mit 1 At. Co führen.

formel für die Pentaminpurpureoverbindungen, welche nach Petersen gleichfalls  $\text{Co}^{\text{III}}$  enthalten,  $\begin{smallmatrix} \text{X}-\text{NH}_3 \\ \text{X} \end{smallmatrix} > \text{Co}-(\text{NH}_3)_4-\text{X}$  und für die Luteoverbindungen  $\begin{smallmatrix} \text{X}-\text{NH}_3 \\ \text{X}-\text{NH}_3 \end{smallmatrix} > \text{Co}-(\text{NH}_3)_4-\text{X}$ , für die Pentaminroseoverbindungen  $\begin{smallmatrix} \text{X}-\text{NH}_3 \\ \text{X}-\text{OH}_2 \end{smallmatrix} < \text{Co}-(\text{NH}_3)_4-\text{X}$ . Die Tetraminroseoverbindungen entstehen aus den Tetraminpurpureoverbindungen durch abermalige Aufnahme von  $\text{OH}_2$ . Ihre Konstitutionsformel ist daher wahrscheinlich  $\begin{smallmatrix} \text{X}-\text{OH}_2 \\ \text{X}-\text{OH}_2 \end{smallmatrix} > \text{Co}-(\text{NH}_3)_4-\text{X}$ . Innerhalb der Praseoreihe hat sich, wenigstens bei den Aethylenaminkobaltbasen, eine eigenthümliche Art von Isomerie beobachten lassen: das grüne Diäthylendiamindichlorpraseokobaltchlorid geht sehr leicht, schon durch blosse Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}$  in das isomere Dichlorovioleochlorid über. Jörgensen ist daher geneigt, jene Valenzen des trivalenten Co, welche in den Praseosalzen an N und an eines der X gebunden sind, für nicht gleichwerthig anzusehen und die erwähnte Isomerie durch Platzwechsel der N-haltigen Kette und des X zu erklären. Wenn dies wirklich der Fall, dann müsste sich auch in der Tetraminpraseoreihe eine derartige Isomerie auffinden lassen. In diesem Sinne lässt sich vielleicht die Bemerkung von Fr. Rose (Unters. über ammoniak. Kobaltverbindungen, Heidelberg 1871. 45) deuten: „Das Salz“ — Praseokobaltchlorid — „löst sich in  $\text{H}_2\text{O}$  mit rein grüner Farbe; diese geht aber bald, besonders bei höherer T. durch Violett in Roth über.“ Jedoch sind bis jetzt Tetraminvioleokobaltsalze noch nicht dargestellt worden. Die Croceokobaltverbindungen sind Praseosalze mit intraradikalem  $\text{X}_2 = (\text{NO}_2)_2$ .

**Tetraminpraseokobaltchlorid**  $[\text{Cl}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ . Man fällt eine an der Luft oxydirte ammoniakalische Lsg. von  $\text{CoCl}_2$  unter guter Kühlung mit überschüssiger  $\text{HCl}$  und versetzt das nicht zu lange gestandene Filtr. mit viel  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Dadurch scheidet sich neben Pentaminpurpureochlorid grünes Praseochlorid aus. Man saugt ab, wäscht mit Alk. säurefrei, trocknet in gelinder Wärme und löst im doppelten Vol. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Hierauf setzt man tropfenweise konz.  $\text{HCl}$  zu, bis nur noch schwaches Schäumen eintritt, saugt den nach 24 Stunden ausgeschiedenen grünen Niederschlag von der tief rothen Flüss. auf einer Bimssteinplatte ab und wäscht mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dann mit  $\text{HCl}$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$ , schliesslich mit Alk. Zur vollständigen Reinigung löst man in Eiswasser und fällt rasch durch wenig  $\text{HCl}$  aus (Rose, Unters. über ammoniak. Kobaltverb., Heidelberg 1871, vergl. auch Gibbs und Genth, Researches of the Ammonia-Cobalt-Bases, Washington 1856). — Entsteht auch bei vorsichtigem Versetzen einer Lsg. von Tetraminchloropurpureochlorid in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{HCl}$  nach einigem Stehen, (Vortmann, B. 1877. 1451). Glänzende Kryst., von der Farbe des Schweinfurtergrüns, schwach dichroïtisch, in  $\text{H}_2\text{O}$  mit reingrüner Farbe lösl., welche besonders beim Erwärmen durch Violett in Rosenroth übergeht (vorübergehende Bildung eines Violeosalzes?). Sehr wenig in verd., mehr in konz.  $\text{HCl}$  lösl., und aus letzterer beim Abkühlen in grösseren Kryst. erhaltbar.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nimmt die Verbindung in der Kälte mit rother Farbe auf und lässt auf vorsichtigen Zusatz von konz.  $\text{HCl}$  die ursprüngliche Verbindung herausfallen. Selbst gelinde

Erwärmung der Lsg. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hat vollständige Zersetzung der Substanz zur Folge. Durch Lösen in  $\text{NH}_3$  wird das Tetraminpraseochlorid in Pentaminpurpureochlorid, welches sich nun auf Zusatz von  $\text{HCl}$  ausscheidet, übergeführt. Die wässrige Lsg. scheidet beim Kochen Kobalhydroxyd ab und entwickelt  $\text{NH}_3$ . Beim Erhitzen des trockenen Salzes im Vakuum zersetzt sich das Salz nach:  $3[\text{Cl}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl} = 3\text{CoCl}_2 + 3\text{NH}_4\text{Cl} + 8\text{NH}_3 + \text{N}$  (Rose).

**Praseokobaltquecksilberchlorid**  $[\text{Cl}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}.\text{HgCl}_2$ , kleinkryst., grüner Niederschlag, wösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , unlösl. in einer Lsg. von  $\text{HgCl}_2$  (Vortmann, B. 1882. 1893).

**Praseokobaltplatinchlorid** scheint ziemlich lösl. und leicht zersetzlich zu sein. Eine Lsg. von Praseochlorid liefert mit  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  erst nach 24 Stunden eine spärliche Ausscheidung langer, feiner, grüner Nadeln. Die auf Zusatz von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6.\text{HCl}$  und etwas Alk. sich ausscheidenden grünen, aus kleinen Nadeln bestehenden Flocken enthielten nur 4,12% Pt (Vortmann, B. 1882. 1897).

**Tetraminkobaltkobaltsulfid**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4](\text{SO}_3)_3\text{Co} + 18\text{H}_2\text{O}$ . Gleiche Gewichtstheile von  $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  werden in  $\text{NH}_3$  gelöst, dann wird mehrere Stunden Luft durchgeleitet und Natriumhydrosulfid zugesetzt. Scheidet sich in rothgelben Kryst. ab. Die Mutterlauge liefert auf Zusatz von Alk. einen ebenso gefärbten kryst. Niederschlag von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4](\text{SO}_3)_3\text{Co} + 12\text{H}_2\text{O}$  (Vortmann und Magdeburg, B. 22. 2634). Das Salz scheint der Praseoreihe zuzugehören, denn beim Eingiessen seiner violett gefärbten Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in kalte  $\text{HCl}$  entsteht Praseokobaltchlorid.

**Praseokobaltchloridnitrat**  $[\text{Cl}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  wird in ansehnlicher Menge als Nebenprodukt bei der Darstellung von Vortmann's Tetraminnitrat aus Pentaminpurpureochlorid gewonnen. Es ist sowohl dem rohen Tetraminnitrat beigemengt als auch im Filtr. desselben enthalten und scheidet sich aus diesem nach mehrtägigem Stehen in grünen, kryst. Krusten und grösseren Nadeln ab. Die Kryst. werden mit  $\text{HNO}_3$ , dann mit Alk. gewaschen. In Berührung mit  $\text{H}_2\text{O}$  werden sie matt. Ist in  $\text{H}_2\text{O}$  weit weniger lösl. als das Chlorid und scheidet sich daher aus einer Lsg. des letzteren auf Zusatz von  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{KNO}_3$  als glänzender, kryst. Niederschlag ab (Vortmann, B. 1882. 1896).

**Praseokobaltchloridbichromat**  $[\text{Cl}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich aus einer Lsg. des Praseochlorids auf Zusatz von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  sofort als gelbgrüner, blätterig-kryst. Niederschlag, ebenso aus der Lsg. des Chlornitrats ab. In kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  kaum, in heissem mit brauner Farbe lösl.  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  erzeugt in Praseochloridlsg. für sich keine Fällung, auf Zusatz von Essigsäure fällt das Chloridbichromat heraus (Vortmann, B. 1882. 1897).

Die nachfolgenden **Croceokobaltsalze** werden zum Theile direkt erhalten, indem man auf eine Lsg. von  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{KNO}_3$  oder  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ , am besten bei Gegenwart  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , einwirken lässt. Die Lsgn. färben sich rasch braun und lassen das entsprechende Croceosalz neben  $\text{Co}(\text{OH})_2$  im Verlaufe einiger Stunden fallen. Gegenwart von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ist zu vermeiden, weil sie die Bildung von Xanthosalzen zur Folge hat. Zum Theile entstehen die Salze der

Croceokobaltreihe auch durch doppelte Umsetzung aus den direkt darstellbaren (Gibbs, Proc. Am. Ac. 10. 1; 11. 1).

**Croceokobaltchlorid**  $[(\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ , aus dem Sulfat durch  $\text{BaCl}_2$ , weniger gut direkt zu erhalten. Weingelbe, irisirende Kryst., in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  sehr schwer, wenn auch leichter lösl. als das Sulfat. Bildet mit Metallchloriden zahlreiche Doppelsalze.

**Croceokobaltgoldchlorid**  $[(\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$ , seideglänzend, kryst., wlösl.

**Croceokobaltplatinchlorid**  $\{[(\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}\}_2\text{PtCl}_4$ , braungelbe Prismen, unzersetzt umkrystallisirbar.

**Croceokobaltbromid**  $[(\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Br}$ , wie das Chlorid zu erhalten, dem es sehr gleicht.

**Croceokobaltperjodid**  $[(\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{J} \cdot \text{J}_2$  fällt zimmetfarbig, kryst. aus der Lsg. des Nitrats durch Jodjodkalium. Xanthosalze werden nicht gefällt. Wlösl. in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk., wird durch kochendes  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt, durch  $\text{SO}_2$  ins Jodid umgewandelt.

**Croceokobaltsulfat**  $[(\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_2\text{SO}_4$  wird aus dem direkt gewonnenen (s. o.) rohen, noch  $\text{Co}(\text{OH})_2$  enthaltenden Salze durch Auflösen in warmer, sehr verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Erkaltenlassen in kleinen, glänzenden, gelben Schuppen oder grösseren weinrothen Krystallen, wahrscheinlich quadratisch, erhalten. Sehr schwer in kaltem und heissem  $\text{H}_2\text{O}$ , leichter und ohne Zersetzung in verd. heisser  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lösl. Bildet mit  $\text{HCl}$  gekocht Pentaminpurpureochlorid.

**Croceokobaltnitrat**  $[(\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$ , besser aus dem Sulfat als aus  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  oder  $\text{CoCl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  in oben angegebener Weise darzustellen. Bei der direkten Darstellung entsteht auch Xanthokobaltnitrat. Orangegelbe Nadeln, mitunter gut ausgebildete Prismen. Wlösl. in kaltem, leichter in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  und in verd. Säuren. Gibt mit dem Erdmann'schen Salze einen orangegelben, kryst. Niederschlag, aus heisser Lsg. in körnigen Kryst. sich ausscheidend:  $[(\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 + (\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4)\text{K} = [(\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_4 + \text{KNO}_3$ .

**Croceokobaltchromat**  $[(\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_2\text{CrO}_4$ . Citronengelbe, glänzende Schüppchen, anscheinend quadratisch und isomorph mit dem Sulfat, in  $\text{H}_2\text{O}$  wlösl.

**Croceokobaltdichromat**  $[(\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cr}_2\text{O}_7$ , dem analogen Xanthosalze sehr ähnlich; orangegelbe Nadeln.

**Tetraminchloropurpureokobaltchlorid**  $[\text{ClCo}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)]\text{Cl}_2$ . MG. ber. 251,5; gef. im Mittel 262 (Petersen, O. 10. 582). Frischgefälltes  $\text{CoCO}_3$  wird in heisser Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  gelöst und 2 Tage der Einwirkung der Luft überlassen, hierauf mit  $\text{HCl}$  übersättigt und bis zur reinen Violettfärbung auf dem Wasserbade erw. Das nach 24 Stunden herausgefallene Krystallpulver wird mit Alk. säurefrei gewaschen und nach dem Trocknen bei  $110^\circ$  zur Entfernung von Pentaminpurpureochlorid wiederholt mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  ausgezogen, filtr. und das Filtr. mit konz.  $\text{HCl}$  in der Kälte versetzt. So fällt das reine Salz in violetten, mikroskopischen Octaëdern heraus (Vortmann, B. 1877. 1451). Oder man erw. Pentaminpurpureochlorid mit  $\text{NH}_3$  und festem  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  längere Zeit auf dem Wasserbade und dampft ein. Dabei tritt die dunklere kirschrothe Farbe des Pentaminpurpureochlorids hervor. War das Pentaminsalz rein, so scheidet sich

nichts ab, war es mit Luteosalz verunreinigt, so bleibt dieses ungelöst und kann durch Filtr. entfernt werden. Nach Uebersättigung des Filtr. mit HCl wird weiter verfahren, wie oben angegeben (Vortmann, B. 1882. 1891). Man kann endlich auch nach Vortmann (B. 1889. 2645)  $\text{CoCl}_2$  in konz. Lsg. in eine mit starkem  $\text{NH}_3$  versetzte Lsg. von käuflichem Ammoniumkarbonat eingiessen, durch die schön violett-roth gefärbte Flüss. mehrere Stunden lang einen mässigen Luftstrom saugen, dann unter Zusatz von festem Ammoniumkarbonat eindampfen, und nun mit Jörgensen (J. pr. [2] 42. 212) von ausgeschiedenem Kobalhydroxyd abfiltriren, mit mässig starker HCl erh., bis die Flüss. violett ist und violette Kryst. abzuschneiden beginnt. Der Niederschlag, der auch Praseochlorid und etwas Pentaminpurpureochlorid enthält, wird nach 24 Stunden abfiltr., mit verd. HCl salmiakfrei, mit Alk. säurefrei gewaschen. Zur weiteren Reinigung dieses rohen Produktes werden 20 g desselben auf dem Filter in 600 ccm schwach schwefelsaurem, kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, wobei alles Praseo- und Pentaminpurpureosalz ungelöst bleibt, das Filtr. mit 140 ccm  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (1 : 5) versetzt und nach 24 Stunden die ausgeschiedenen blauvioletten Krystalle des Tetraminchloropurpureokobaltsulfats abfiltr. und mit eiskaltem  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Dieses Chlorsulfat wird durch kalte, halbverd. HCl ins Chlorid übergeführt. Theoretisch wichtig ist die Bildung der Verbindung durch Erhitzen von Praseochlorid mit halbverd. HCl (Vortmann).

Die Verbindung löst sich in  $\text{H}_2\text{O}$  leicht mit tief violetter Farbe und wird aus dieser Lsg. durch HCl nur unvollständig gefällt. Das Salz verliert sein  $\text{H}_2\text{O}$  sehr schwer und nur unter völliger Zersetzung. Sein Purpureocharakter geht aus folgenden Reaktionen hervor: Aus der kalten,  $\text{HNO}_3$  enthaltenden Lsg. scheidet  $\text{AgNO}_3$  nur zwei Drittel des Cl als  $\text{AgCl}$  ab, den Rest erst beim Kochen; konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  treibt in der Kälte nur zwei Drittel des Cl als HCl aus; durch einfache Doppelzersetzung bilden sich aus dem Chlorid Salze, welche auf 1 At. Co 1 At. intraradikales Cl enthalten, darunter das Pt-Doppelsalz mit 1 Pt auf 1 Co. Doch muss man immer von frisch bereiteter Lsg. ausgehen, da die gelöste Verbindung ziemlich rasch in Tetraminroseochlorid übergeht.

**Tetraminchloropurpureokobaltquecksilberchlorid**  $[\text{ClCo}(\text{NH}_3)_4\text{OH}_2]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{HgCl}_2$  (?), violettrothe, glänzende, kleine Prismen, scheidet beim Eindampfen mit konz. HCl grauviolette Krystallblättchen ab  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3]$ .  $3\text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , nach Vortmann (B. 1882. 1892) ein Uebergang in die Praseosalzreihe. Bei fortgesetztem Abdampfen bilden sich smaragdgrüne Nadeln  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3]_3\text{HgCl}_2$ . Das letzte Salz wurde auch aus Praseochloridnitrat und  $\text{HgCl}_2$  erhalten (?).

**Tetraminchloropurpureokobaltplatinchlorid**  $[\text{ClCo}(\text{NH}_3)_4\text{OH}_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , scheidet sich auf Zusatz einer 10%igen Lsg. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  zu einer kalt ges. Lsg. des Chlorotetraminchlorids erst nach einigem Stehen in der Kälte in Form seideglänzender, brauner Nadeln aus. Verliert 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und sehr leicht bei  $100^\circ$ . Bei wiederholtem Schütteln mit halbverd. HCl geht  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  in Lsg. und bleibt Chlorotetraminchlorid zurück (Jörgensen, J. pr. [2] 42. 215).

**Tetraminchloropurpureokobaltbromid**  $[\text{Cl.Co.}(\text{NH}_3)_4\text{OH}_2]\text{Br}_2$ , aus der Lsg. des Chlorids und eiskalten, konz. HBr erhalten. Blauvioletter



Niederschlag, in halbverd. HBr unlösl., in  $H_2O$  leichter lösl. als das Chlorid (Jörgensen, J. pr. [2] 42. 216).

**Tetraminchloropurpureokobaltsulfat**  $[Cl.Co(NH_3)_4OH_2]SO_4$  wird aus der Lsg. des Chlorids durch  $(NH_4)_2SO_4$  in blauvioletten, rhombischen Tafeln gefällt. Gibt mit  $AgNO_3$  in der Kälte kein  $AgCl$ , mit kalter konz.  $H_2SO_4$  kein  $HCl$  (Jörgensen, J. pr. [2] 42. 214).

**Tetraminchloropurpureokobaltsiliciofluorid**  $[ClCo(NH_3)_4(OH_2)]SiF_6$ , wird aus kalt ges. Chloridlsg. durch 6- bis 7%ige  $H_2SiF_6$  in glänzend violetten Kryst. gefällt. Der Niederschlag wird mit  $H_2SiF_6$ , dann mit Alk. gewaschen (Jörgensen, J. pr. [2] 42. 219).

**Tetraminchlorokobaltchromat**  $[Cl.Co(NH_3)_4OH_2]CrO_4$ , graubrauner, pulveriger Niederschlag, unter dem Mikroskop undeutliche Rosetten von Nadeln, meist nur Krystallwarzen. In kaltem  $H_2O$  ziemlich lösl. (Jörgensen, J. pr. [2] 42. 216).

Zu den Tetraminpurpureoverbindungen zählt auch Jörgensen (Z. anorg. Ch. 2. 279) jene Salze, welche Vortmann (B. 1889. 2649) als Chloro-, Sulfato-, Nitratokarbonate der Tetramin- (Octamin-)Purpureoreihe beschreibt, betrachtet sie jedoch abweichend von Vortmann als Chloride, Nitrate, Sulfate einer Reihe, die er als **Tetraminkarbonatopurpureoreihe** bezeichnet. Dahin gehören nach Jörgensen auch Vortmann's früher (B. 1877. 1457 und 1882. 1895) beschriebene Carbonate der Tetramin-(Octamin-)Reihe:  $8NH_3.Co_2O_3.4CO_2.3H_2O$  und  $8NH_3.Co_2O_3.3CO_2.3H_2O$ . Die Salze der Tetraminkarbonatoreihe enthalten und zwar das Karbonatokarbonat ein Drittel, die anderen Verbindungen die ganze Menge ihrer  $CO_2$  in einer eigenthümlichen Bindungsweise so, dass sie zwar schon in der Kälte durch verd. Säuren ausgetrieben, durch ammoniakalisches  $CaCl_2$  jedoch nicht gefällt wird. Besonders auffallend zeigt sich dies beim Karbonat  $[CO_3.Co(NH_3)_4]_2CO_3.3H_2O$ , welches mit ammoniakalischem  $CaCl_2$  genau nur zwei Drittel seiner  $CO_2$  als  $CaCO_3$  fallen lässt. Durch kalte konz. Mineralsäuren gehen die Tetraminkarbonatosalze in die entsprechenden Tetraminpurpureo-, durch sehr verd. Säuren in Tetraminroseosalze über. Bei doppelten Umsetzungen bleibt das fester gebundene (intraradikale)  $CO_3$  intakt. Zur Darstellung der lösl. Tetraminkarbonatosalze wendet Jörgensen wesentlich die schon von Vortmann angegebene Methode an; die schwerer lösl. gewinnt er durch Fällung.

**Neutrales Tetraminkobaltpurpureokarbonatokarbonat**  $[CO_3.Co(NH_3)_4]_2CO_3.3H_2O$  erhielt Jörgensen rein durch Zusammenreiben von 5 g Karbonatojodid mit dem aus 10 g  $AgNO_3$  frisch gefällten  $Ag_2CO_3$  und nicht viel mehr  $H_2O$  als dieses einschliesst, Filtr. und allmählichen Zusatz von 2 bis 3 Vol. starken Alk. als karmoisinrothen Niederschlag mikroskopischer, rhombischer Blätter. Wurde von Vortmann (l. c.) aus der Mutterlauge des sauren Karbonats durch Alk. gefällt. Llösl. in  $H_2O$  mit stark alkalischer Reaktion. Eine Lsg. des Salzes liefert wie alle leichter lösl. Salze der Tetraminkarbonatoreihe auf Zusatz von kalt ges. Lsg. von  $Na_2S_2O_6$  fast sogleich und annähernd vollständig einen prachtvoll kryst. Niederschlag — rhombische Tafeln — von Tetraminkobaltkarbonatodithionat  $[CO_3.Co(NH_3)_4]_2S_2O_6$ . Gibt an ammoniakalisches  $CaCl_2$  in der Kälte ein Drittel, in Kochhitze die ganze Menge seiner  $CO_2$  ab. Seine konz. Lsg. liefert, mit  $CO_2$  ges. und mit

Alk. gefällt, das schon von Vortmann als saures Octaminkobaltkarbonat beschriebene

**Saure Tetraminkobaltpurpureokarbonatkarbonat**  $[\text{CO}_3 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_4] \text{HCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in schief abgeschnittenen Nadeln (Jörgensen). Wurde von Vortmann direkt durch Zusatz von Alk. zur durch Luft oxydirten ammoniakalischen Lsg. von  $\text{CoCO}_3$  gewonnen.

**Tetraminkarbonatochlorid**  $[\text{CO}_3 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}$  (Konstitutionswasser?) wird, jedoch unter Anwendung von  $\text{HCl}$ , ähnlich wie das Sulfat oder aus dem Karbonatojodid mittelst  $\text{AgCl}$  in Lsg. gewonnen, welche auf Zusatz von Alk. das Salz als rhombische, karmoisinrothe Tafeln fallen lässt. Verwandelt sich in der Mutterlauge in einen dichteren Niederschlag vier- und sechseitiger Prismen. In  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Das von Vortmann (B. 1889. 2651) aus dem Karbonatonitrat durch Umsetzung mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  unrein gewonnene, von ihm als Tetramin-(Octamin-)chlorokarbonat  $\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{Cl} \cdot \text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  bezeichnete Salz wird erst durch wiederholtes Lösen, Erhitzen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Füllen mit Alk. rein (Jörgensen).

**Tetraminkarbonatogoldchlorid**  $[\text{CO}_3 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_4] \text{AuCl}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , am besten aus dem Nitrat durch neutrales  $\text{NaAuCl}_4$  zu fällen; bräunlich-rother, glänzender, kryst. Niederschlag mikroskopischer, rhomboidaler Tafeln und flacher Nadeln. In  $\text{H}_2\text{O}$  etwas lösl., in Alk. fast nicht (Jörgensen).

**Tetraminkarbonatoplatinchlorür**  $[\text{CO}_3 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_4]_2 \text{PtCl}_4$  fällt aus der Lsg. des Nitrats durch eine Lsg. von  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ; karmoisinrother Niederschlag, unter dem Mikroskope farrenkrautähnlich gebaute Blätter, häufig kreuzweise zusammengewachsen. Wenig in  $\text{H}_2\text{O}$ , fast gar nicht in Alk. lösl.

**Tetraminkarbonatoplatinchlorid**  $[\text{CO}_3 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_4]_2 \text{PtCl}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  fällt aus 1%iger Lsg. des Chlorids oder Nitrats durch neutrale Lsg. von  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$ ; röthlichchamoisfarbiger, kryst. Niederschlag.

**Tetraminkarbonatobromid**  $[\text{CO}_3 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_4] \text{Br}$  (Konstitutionswasser?). Darstellung wie die des Sulfats, jedoch unter Anwendung von  $\text{HBr}$ . Bräunlichviolette, ziemlich grosse Nadeln (Jörgensen).

**Tetraminkarbonatojodid**  $[\text{CO}_3 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_4] \text{J}$  (Konstitutionswasser?) wird aus einer Lsg. des Nitrats durch  $\text{NH}_4\text{J}$  gefüllt oder analog dem Sulfate gewonnen. Braune, etwas bronzeglänzende Nadeln, weniger lösl. als das Chlorid und Bromid (Jörgensen).

**Tetraminkarbonatosulfat**  $[\text{CO}_3 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_4]_2 \text{SO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . Man löst 20 g  $\text{CoCO}_3$  in der eben nöthigen Menge verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu 100 ccm, giesst die Lsg. in ein Gemisch von 250 ccm konz.  $\text{NH}_3$  und einer Lsg. von 100 g  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  in 500 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ , leitet durch die tiefviolette Flüss. 2 bis 3 Stunden lang Luft, verdampft die nun blutrothe Lsg., welche basisches Pentaminroseosulfat enthält, unter recht häufigem Zusatz von einem Stück  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  auf 300 ccm, filtr. von einer geringen Menge ausgeschiedener schwarzer Kobaltoxyde ab und verdampft weiter auf dieselbe Weise auf 200 ccm. Beim langsamen Erkalten scheidet sich das Salz in granatrothen Prismen von beträchtlicher Grösse — nach Abtropfenlassen und Reinigen durch Decken 16 g — aus und ebensoviel kann durch Eindampfen der Mutterlauge erhalten werden. Die letzte Krystallisation liefert tafelförmige Kryst. Reaktionen wie beim Nitrate, löst sich in  $\text{H}_2\text{O}$  schwieriger als dieses. Löst sich in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Entwicklung von  $\text{CO}_2$  zu Tetraminroseokobaltsulfat. Das

Tetraminkarbonatosulfat wurde in ähnlicher Weise auch von Vortmann (B. 1877. 1458 und 1889. 2651) dargestellt und als Tetramin-(Octamin-)Sulfatokarbonat beschrieben, ausserdem noch ein zweites Salz  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{SO}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , welches bei Anwendung von weniger  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  in langen, feinen Nadeln erhalten wurde.

**Tetraminkarbonatnitrat**  $2\{[\text{CO}_3 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3\}\text{H}_2\text{O}$  (Wassergehalt nicht normal). Darstellung analog der des Sulfats. Rhombische, nicht selten rektanguläre Tafeln, karmoisinroth. Lösl. in 15 Thln. kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ . Liefert mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ ,  $\text{NaAuCl}_4$ ,  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  und  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  die oben beschriebenen, für die ganze Reihe charakteristischen Fällungen. Wurde von Vortmann als Tetramin-(Octamin-)Nitratokarbonat (B. 1889. 2650) beschrieben.

Aus den Lsgn. der Tetraminkarbonatosalze vom Typus  $[\text{CO}_3\text{OH}_2 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{X}$  werden durch Einwirkung der entsprechenden verd. Säuren in der Kälte und darauffolgenden Zusatz von derselben, aber konz. Säure — so beim Chlorid und Bromid — oder von Alk. — so beim Sulfat — die entsprechenden **Tetraminroseokobaltsalze**  $(\text{X}-\text{OH}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4-\text{X}$  abgeschieden (Jørgensen, Z. anorg. Ch. 2. 288).

Die so dargestellten Verbindungen sind nach Jørgensen als Roseoverbindungen charakterisirt durch ihre Zusammensetzung, durch ihre, denen der Pentaminroseoreihe vollständig gleichen krystallographischen und physikalischen Eigenschaften und durch ihr, dem der Pentaminroseoverbindungen vollkommen analoges chemisches Verhalten. In letzterer Beziehung zeigen sich auch Anklänge an die Luteoverbindungen. So bilden die Sulfate der drei Reihen auf Zusatz von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  die isomorphen, in sechseitigen Tafeln kryst., analogen Sulfatplatinodoppelsalze:  $[(\text{OH}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{SO}_4)_2\text{PtCl}_6$ , —  $[(\text{OH}_2) \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{SO}_4)_2\text{PtCl}_6$ , —  $[(\text{NH}_3)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{SO}_4)_2\text{PtCl}_6$ , mit  $\text{NaAuBr}_4$  die schönen, braunen, stark und in derselben Art dichroitischen, gleich kryst. Sulfatgolddoppelbromidsalze:  $[(\text{OH}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{AuBr}_4$ , —  $[(\text{OH}_2) \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{AuBr}_4$ , —  $[(\text{NH}_3)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{AuBr}_4$ , lassen sich ferner die Salze der Tetraminroseokobaltreihe durch doppelte Umsetzung mit lösl. Kobalti- und Ferricyaniden in  $[(\text{OH}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Co}(\text{CN})_6$  bzw. in  $[(\text{OH}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Fe}(\text{CN})_6$  verwandeln, welche wie die analogen Doppelcyanide der Pentaminroseo- und Luteosalze nicht bloss des Co, sondern auch des Cr, Pt und Ir in ausgezeichnet scharf ausgebildeten, kurzen, rhomboëderähnlichen, wahrscheinlich monoklinen Prismen auftreten. Letztere erinnern auffallend an die einfacheren Formen des Augits und sind in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. Hingegen bilden die Tetraminroseosalze kein in sechseitigen Tafeln kryst. Doppelsalz mit Natriumpyrophosphat, wie dies alle Pentaminroseo- und Luteosalze mit alleiniger Ausnahme der Pentaminroseochromverbindungen thun, wohl aber ein nadeliges, normales Pyrophosphat  $[(\text{OH}_2)_2 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_4]_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ , welches in Zusammensetzung und Eigenschaften den entsprechenden Verbindungen in der Pentaminroseo- und Luteoreihe des Co analog ist. Bei Gegenwart von Tetraminroseokobaltsalzen wird auf allmählichen Zusatz von Alkalien aus Silbernitrat  $\text{Ag}_2\text{O}$  erst dann gefällt, wenn zwei Drittel des X in  $[(\text{X}-\text{OH}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{X}$  an das Alkalimetall übergegangen sind, während man bei Pentaminroseoverbindungen schon nach Zusatz von der einem Drittel des X äquivalenten Menge Alkali die von der beginnenden Ausscheidung von  $\text{Ag}_2\text{O}$  herrührende Trübung auftreten

sieht. Jörgensen nimmt daher an, dass die Tetraminroseosalze durch Alkali in die basischen,  $\text{Ag}_2\text{O}$  nicht fällenden Verbindungen  $[(\text{H}-\overset{\text{II}}{\text{O}}-\overset{\text{IV}}{\text{OH}})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{X}$ , die Pentaminroseosalze in  $[(\text{H}-\overset{\text{II}}{\text{O}}-\overset{\text{IV}}{\text{OH}}_2-)\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$  übergeführt werden.

Wie aus Pentaminroseosalzen Xanthosalze, so entstehen aus Tetraminroseoverbindungen Croceosalze.

**Tetraminroseokobaltchlorid**  $[(\text{OH}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$ . 5 g Karbonatotetraminchlorid, in 25 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, werden unter Umrühren erst mit 10 ccm verd.  $\text{HCl}$ , dann unter guter Kühlung mit 100 ccm  $\text{HCl}$  versetzt, wobei sich das Roseochlorid fast vollständig abscheidet. Das Produkt wird mit 95%igem Alk. absolut säurefrei gewaschen. Löst sich leicht in  $\text{H}_2\text{O}$  und wird aus der Lsg. durch das gleiche Vol. konz.  $\text{HCl}$  gefällt. Liefert mit  $\text{HgCl}_2$  kein schwerlös. Doppelsalz. Eine von Vortmann als Tetraminroseokobaltchlorid (B. 1882. 1891) beschriebene Verbindung bildet hingegen ein wlösl., blassrothes Doppelsalz. Jörgensen schliesst daraus, dass Vortmann's Tetraminroseosalz erheblich mit Pentaminroseochlorid, welches gegen  $\text{HgCl}_2$  ein solches Verhalten zeigt, verunreinigt war.

**Tetraminroseokobaltbromid**  $[(\text{OH}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_3$  wurde analog dem Chlorid dargestellt; es verliert wie dieses neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur Spuren von  $\text{H}_2\text{O}$ , verwandelt sich analog dem Chlorid bei  $600^\circ$  in grau violettes Bromotetraminbromid, ebenso durch Erhitzen mit starker  $\text{HBr}$ . In letzterem Falle entsteht auch etwas Praseobromid.

**Tetraminroseokobaltsulfat**  $[(\text{OH}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ , durch Alk. gefällt, hochrother Niederschlag, unter dem Mikroskope kleine, quadratische Prismen, durch die Pyramide zweiter Ordnung zugespitzt. Löst sich in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit tiefvioletter Farbe und wird aus dieser Lsg. durch konz.  $\text{HCl}$  im Verlaufe von 24 Stunden vollständig als Praseochlorid gefällt. Es verliert neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  und ist dann noch Roseosulfat, bei  $100^\circ$  verliert es dann weitere 3,5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , wird violett und hat dann auch sonst andere Eigenschaften angenommen. Vortmann scheint dasselbe, vielleicht nicht ganz reine Salz in Händen gehabt zu haben. Er gibt ihm (B. 1877. 1456) die Formel  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und betrachtet es als der Praseoreihe zugehörig. Er hat daraus durch Fällung mit  $\text{KBr}$  und  $\text{KJ}$  das Sulfatobromid  $\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Br}$  und das Sulfatojodid  $\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{J}$  dargestellt.

Bezüglich des violetten, in  $\text{H}_2\text{O}$  llösl. Sulfats  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , welches von Vortmann durch Zusatz von Alk. zur gekochten und erkalteten Lsg. seines mit 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  kryst. Tetramin-(Octamin-)Sulfats erhalten wurde, siehe das Original.

**Tetraminroseokobaltsulfatplatinchlorid**  $[(\text{OH}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{PtCl}_4$  (Jörgensen). Darstellung siehe oben. Mikroskopische, rothbraune, prächtig glänzende, fast ganz reguläre, hexagonale Tafeln.

**Tetraminroseokobaltsulfatgoldbromid**  $[(\text{OH}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{AuBr}_4$  (Jörgensen). Siehe oben.

**Tetraminroseokobaltpyrophosphat**  $[(\text{OH}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_3\text{P}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$  wird durch Fällung von Lsgn. irgendwelcher Tetraminroseokobaltsalze durch Natriumpyrophosphat als blassrother Brei feiner, verfilzter Nadeln erhalten (Jörgensen).

**Tetraminroseokobaltkobalticyanid**  $[(\text{OH}_2)_2 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{Co}(\text{CN})_6$  (Jörgensen). Siehe oben.

**Tetraminroseokobaltsulfatoxalat**  $[(\text{OH}_2)_2 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_4]_2 \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4$  entsteht als hochrother, kryst. Niederschlag aus einer Lsg. von Tetraminroseosulfat durch  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Unter dem Mikroskope nur knotige Krystallaggregate.

**Tetraminkobaltammoniumsulfat**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_3 \cdot \text{SO}_3(\text{NH}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurde von Vortmann und Magdeburg gewonnen, als sie nach Künzel's Vorschrift sein „unterschwefelsaures Tetraminkobaltoxyd“ darzustellen versuchten. Schied sich beim Umkryst. des unreinen Salzgemenges aus Alk.-Ammoniakmischung in kleinen, gelbbraunen Nadelchen ab.

**Tetraminkobalttriammoniumsulfat**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4][\text{SO}_3(\text{NH}_4)]_3 + 8\text{H}_2\text{O}$  entsteht auf Zusatz von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_3$  zu einer konz. Lsg. von Vortmann's Tetraminkobaltsulfatokarbonat nach mehrstündigem Stehen in grossen, braunen Kryst., aus verd. Lsgn. durch Alk. gefällt, gelbbraune Nadelchen. Löst sich in  $\text{H}_2\text{O}$  zu einer gelbbraunen Flüss., welche auf Zusatz von  $\text{HCl}$  nach  $\text{SO}_2$  riecht und nach einigem Stehen oder gelindem Erhitzen Kobaltosalt enthält.  $\text{NaOH}$  entbindet schon in der Kälte  $\text{NH}_3$  und zersetzt beim Erwärmen vollständig unter Abscheidung von  $\text{Co}_2(\text{OH})_6$  (Vortmann und Magdeburg, B. 22. 2632).

**Tetraminkobaltbaryumsulfat**  $\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_4] \cdot (\text{SO}_3)_{3/2} \text{Ba}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus neutraler Lsg. des zugehörigen  $\text{NH}_4$ -Salzes (s. o.) durch  $\text{BaCl}_2$  (Vortmann und Magdeburg l. c.).

**Tetraminkobaltammoniumbaryumsulfat**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4][\text{SO}_3(\text{NH}_4)](\text{SO}_3)_2 \text{Ba} + 7\text{H}_2\text{O}$  (Vortmann und Magdeburg l. c.) fällt aus der Lsg. des zugehörigen  $\text{NH}_4$ -Salzes auf Zusatz von  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{HCl}$  in glänzenden, goldgelben Blättchen.

**Tetraminkobaltchloridsulfat**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}(\text{SO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich in braunen Krystallen auf Zusatz von  $\text{HCl}$  zur Lsg. des Tetraminkobaltkobaltisulfits aus (Vortmann und Magdeburg, B. 22. 2635).

**Tetraminkobaltsulfatkobaltosulfat**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_2\text{SO}_4[(\text{SO}_3)_2\text{Co}]_2 + 24\text{H}_2\text{O}$  bildet sich beim Uebergiessen von fein gepulvertem Oxykobaltaminsulfat mit wässeriger  $\text{SO}_2$  als gelbes, kryst. Pulver, welches im feuchten Zustande beim Liegen an der Luft sehr bald missfarbig braun wird (Vortmann und Magdeburg, B. 22. 2634).

**Tetraminkobaltnitrate.**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}$  fällt als hellrother, kryst. Niederschlag auf Zusatz von  $\text{HNO}_3$  zu der durch Luft oxydirten und durch Eindampfen konz. Lsg. von Kobaltkarbonat in stark ammoniakalischem Ammoniumkarbonat und wird von nebenher entstehenden Triamin- und Pentaminsalzen durch partielles Lösen in  $\text{H}_2\text{O}$ , Filtr. und Fällung des Filtr. mit  $\text{HNO}_3$  gereinigt. Beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lsg. entstehen grössere Kryst. Es kryst. unter noch nicht genau ermittelten Umständen mit  $\frac{1}{2}$  oder 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Wird die Lsg. dieses Nitrats mit etwas  $\text{HNO}_3$  gekocht, mit konz.  $\text{HNO}_3$  versetzt und erkalten gelassen, so erhält man in glänzenden, dunkelrothen Krystallkörnern das  $\text{H}_2\text{O}$ -freie Salz  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$ . Tetraminkobaltnitrat wird auch aus Pentaminpurpureochlorid erhalten, indem man dieses in stark ammoniakalischem Ammoniumkarbonat löst, auf dem Wasserbade auf einen kleinen Rest einengt, filtr. und mit wenigstens dem

gleichen Vol. konz.  $\text{HNO}_3$  versetzt. Hierdurch wird ein Gemenge von Praseochloridnitrat und Tetraminnitrat gefällt, von welchen ersteres beim partiellen Lösen in  $\text{H}_2\text{O}$  ungelöst bleibt, letzteres aus dem Filtr. durch  $\text{HNO}_3$  sehr rein gefällt wird (Vortmann, B. 1882. 1893).

Da das Salz auch aus „Tetraminnitratokarbonat“ (s. u. und vergl. Jörgensen, Z. anorg. Ch. II. 279) durch  $\text{HNO}_3$  erhalten wird, so enthält es gleichfalls ein fester gebundenes (?)  $\text{NO}_3$ . Es ist daher als Tetraminnitratokobaltnitrat  $[\text{NO}_3\text{Co}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$  zu betrachten (Vortmann, B. 1889. 2652).

**Tetraminnitratokobaltchlorid**  $[\text{NO}_3\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,

**Tetraminnitratokobaltjodid**  $[\text{NO}_3\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,

**Tetraminnitratokobaltsulfat**  $[\text{NO}_3\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , entstehen in derselben Reihenfolge, wenn man eine Lsg. des Nitratokarbonats mit konz.  $\text{HCl}$ , mit  $\text{KJ}$ , mit der berechneten Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Alk. in der Kälte fällt. Wird bei der Darstellung des Nitratosulfats vor Zusatz von Alk. gekocht, so erhält man das  $\text{H}_2\text{O}$ -ärmere Salz  $[\text{NO}_3\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (Vortmann). Nach Jörgensen (Z. anorg. Ch. 2. 280) entsteht diese Verbindung in angegebener Weise nicht, sondern es wird dabei Tetraminroseosulfat erhalten.

**Tetraminkobaltchromate.**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{CrO}_4)_3(\text{OH}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (Roseo- oder Purpureosalz?). Auf Zusatz von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  zu einer kalten Tetraminpurpureochloridlsg. entsteht ein schwach (?) chlorhaltiger, brauner Niederschlag, welcher aus essigsaurem, heissem  $\text{H}_2\text{O}$  umkryst., kleine, bronzefarbige Blättchen obiger Zusammensetzung bildet. Enthält bei  $120^\circ$  noch 2 Mol. fester gebundenes  $\text{H}_2\text{O}$ . Durch Fällung der Tetraminpurpureochloridlsg. mit  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  erhält man das Salz  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)]_2(\text{CrO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ , welches auf Zusatz von Essigsäure zu seiner warmen, olivenbraunen, wässrigen Lsg. nach Erkalten in das Salz mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  übergeht (Vortmann).

Ihrer Zusammensetzung nach scheinen die **Fuskokobaltsalze**  $\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})\text{X}_2$ , welche zuerst von Gmelin dargestellt und dann von Frémy untersucht wurden, basische Tetramine zu sein. Dann müssten sie sich durch Säuren in die entsprechenden ges. Tetraminsalze umwandeln lassen. Es scheint dies jedoch nicht der Fall zu sein. Denn in ihren wässrigen Lsgn. rufen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  gelbe — nicht genauer untersuchte — Fällungen hervor, welche beim Kochen roth werden unter Bildung von Pentaminroseosalzen, und bildet  $\text{HCl}$  in Folge weitergehender Zersetzung Pentaminpurpureochlorid neben Luteochlorid. Einige dieser Verbindungen existiren in mehreren Isomeren, welche in Nachfolgendem durch Vorsetzung der Namen ihrer Entdecker unterschieden werden sollen. Die Konstitution der Fuskokobaltsalze bleibt noch zu erforschen. Die von Frémy (A. ch. [3] 35. 257) als Fuskokobaltverbindungen bezeichneten Körper finden sich in den braunen Flüss., die bei längerer Einwirkung von Luft auf ammoniakalische Kobaltsalzlsgn. entstehen. Sie werden aus diesen durch Fällen mit Alk. oder durch Einleiten von  $\text{NH}_3$  als meist amorphe, braune Niederschläge gewonnen. Sie scheinen in Folge Zersetzung der Oxykobaltamine, welche die ersten in ammoniakalischen Kobaltsalzlsgn. auftretenden Oxydationsprodukte sind, durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}$  zu entstehen (vergl. hierüber Vortmann, M. 1885. 404).

Die Fuskokobaltsalze von Frémy sind nicht oder undeutlich kryst., in  $H_2O$  lösl. und zersetzen sich, mit  $H_2O$  oder Alkalien gekocht, unter Entwicklung von  $NH_3$  und Abscheidung von Kobalhydroxyd. Beim Kochen mit Salmiaklsg. entsteht Pentaminpurpureochlorid. Durch  $H_2PtCl_6$  und durch Ferrocyankalium werden ihre Lsgn. braungelb, durch  $Na_2HPO_4$  braun gefällt (Frémy). Vortmann's Fuskokobaltsalze kryst. gut und enthalten Hydroxyl, welches nicht durch Säurereste ersetzt wird, selbst wenn man — in der Kälte — konz. Säuren auf sie einwirken lässt.

**Frémy's Fuskokobaltchlorid**  $Co(NH_3)_4OHCl_2 + H_2O$ . An der Luft braun gewordene Lsg. von  $CoCl_2$  in  $NH_3$  wird durch Alk. gefällt und der braune, amorphe Niederschlag im Vakuum getrocknet (Frémy). Scheint aus einem aus Oxykobaltaminchlorid  $Co_2(NH_3)_{10}(OH)(OOH)Cl_2$  durch freiwillige Zersetzung unter Verlust von  $O$  entstehenden bräunlichrothen Zwischenprodukte durch weiteren Verlust von  $2NH_3$  gebildet zu werden (Vortmann, M. 1885. 421).

Das von Frémy als „**körniges, salzsaures Fuskokobaltiak**“ bezeichnete Salz  $Co_3(NH_3)_2O_3Cl_2 + 5H_2O$  gehört seiner Zusammensetzung nach nicht in die Fuskokobaltreihe. Es wurde erhalten, als eine monatelang an der Luft gestandene ammoniakalische Lsg. von  $CoCl_2$  mit  $NH_2Cl$  gekocht wurde. Dabei schied sich vorerst Pentaminpurpureochlorid und aus dessen Mutterlauge bei weiterem Kochen das „körnige Salz“ in dunklen Krystallkörnern aus. Es löst sich mit brauner Farbe in  $H_2O$  und gibt erst beim Kochen mit  $AgNO_3$   $AgCl$ .

**Vortmann's (B. 1889. 2653) Fuskokobaltchlorid**,  $Co(NH_3)_4(OH)Cl_2 + H_2O$ , ist mit Frémy's Fuskochlorid isomer, es entsteht aus Vortmann's Fuskokobaltsulfat durch konz.  $HCl$  und liefert ein dunkelgrünes pulveriges Hg-Doppelsalz  $Co(NH_3)_4(OH)Cl_2 \cdot HgCl_2$  und ein Pt-Doppelsalz  $Co(NH_3)_4(OH)Cl_2 \cdot PtCl_4 + H_2O$ .

**Frémy's Fuskokobaltsulfat**  $[Co(NH_3)_4OH \cdot SO_4]_2 + 3H_2O$ . Die braune einige Tage an der Luft gestandene ammoniakalische Lsg. von  $CoSO_4$  wird mit einigen Tropfen Alk. gefällt. Oder man leitet bei Luftzutritt in eine Lsg. von  $CoSO_4$   $NH_3$ -Gas ein; die Flüss. wird braun, und bei genügendem Ueberschusse von  $NH_3$  scheidet sich die Verbindung als braunes Harz aus. Lösl. in  $H_2O$  mit brauner Farbe. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von  $O$ ,  $NH_3$  und  $CoSO_4$ . Entsteht auch durch Erhitzen von Oxykobaltaminsulfat auf  $120^\circ$  (Vortmann, M. 1885. 417).

**Vortmann's Fuskokobaltsulfat**. Ein isomeres Salz erhielt Vortmann (M. 1885. 412) in rothbraunen, in  $H_2O$  unlösl. Prismen, als er die Mutterlauge von der Darstellung des Oxykobaltaminnitrats mit verd.  $H_2SO_4$  (1:5) übersättigte, mit Alk. bis zur bleibenden Trübung versetzte, 12 bis 24 Stunden stehen liess und den rothbraunen kryst. Niederschlag durch Behandlung mit  $H_2O$  von beigemengtem Rosekobaltsulfat befreite. Dieses Salz enthält gleichfalls  $3H_2O$ , von welchen bei  $100^\circ$  nur 2 Mol. abgegeben werden. Das dritte Mol.  $H_2O$  entweicht erst bei  $140^\circ$ . Später (B. 1889. 2653) beschrieb Vortmann das Salz als kleine, sechsseitige Blätter oder als kleine, bräunlichviolette Prismen. Es ist unlösl. in verd.  $H_2SO_4$ , löst sich in mässig konz.  $HCl$  mit grünlichbrauner Farbe und wird aus dieser Lsg. durch konz.  $HCl$  als dunkelgrünes Chlorid, durch  $HgCl_2$  und  $H_2PtCl_6$  in Form der entsprechenden

Doppelsalze gefällt (siehe oben). Anscheinend gleichfalls Vortmann's Fuskokobaltsulfat erhielt Jörgensen (J. pr. [2] 31. 69) beim 48stündigen Durchleiten eines starken Luftstromes durch ammoniakalische Lsg. von  $\text{CoSO}_4$ . Es ist bemerkenswerth, dass Frémy's Fuskokobaltsulfat durch Einwirkung von Säuren nicht wie das Vortmann'sche in andere Tetraminsalze übergeht, sondern vollständig unter Bildung von Kobaltosalzen und Verbindungen der Pentaminreihe zerfällt.

**Frémy's körniges Fuskokobaltnitrat**  $\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ , entsteht als brauner, körniger Niederschlag beim Kochen von 2 bis 3 Monate an der Luft gestandener und dann mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ges. ammoniakalischer Lsg. von  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ . Besitzt die typischen Eigenschaften der Frémy'schen Fuskosalze.

Als Frémy ammoniakalische Lsg. von  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  an der Luft eintrocknen liess, den Rückstand in  $\text{H}_2\text{O}$  löste, filtr. und das Filtr. mit Alk. fällte, erhielt er ein Salz von ganz anderer Zusammensetzung:  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_5(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$  und dieselbe Verbindung durch Fällung der braunen Flüss., die sich durch Zersetzung von Oxykobaltaminnitrat mit  $\text{H}_2\text{O}$  unter Zutritt von Luft gebildet hatte.

### Pentaminreihe.

Man kennt in dieser Reihe zweierlei Klassen von Salzen: Pentaminpurpureokobaltverbindungen vom Typus  $[\text{X}^1\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$  oder  $\text{X}^1 \cdot \text{X} \cdot \text{NH}_3 > \text{Co} - (\text{NH}_3)_4 - \text{X}$  und Pentaminroseokobaltverbindungen vom Typus  $[\text{OH}_2 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{X}_3$  oder  $\frac{\text{X} - \text{OH}_2}{\text{X} - \text{NH}_3} > \text{Co} - (\text{NH}_3)_4 - \text{X}$  (vergl. S. 418).

Die Verbindungen der Purpureoreihe entstehen in Folge  $\text{H}_2\text{O}$ -Entziehung durch Kochen oder längeres Stehenlassen der entsprechenden Pentaminroseosalze mit passend gewählten Säuren, ferner unter Verlust von  $\text{NH}_3$  in gleicher Weise aus den Luteokobaltsalzen und durch eine komplexere Zersetzung aus den Fuskosalzen und Oxykobaltaminen durch Einwirkung von Säuren. Da in den längere Zeit an der Luft gestandenen ammoniakalischen Kobaltsalzlsgn. auch Pentaminroseosalze enthalten sind, können die Purpureoverbindungen auch direkt aus solchen Flüss. nach Abfiltriren der ausgeschiedenen schwerlösl. Luteoverbindungen durch Kochen mit starken Säuren dargestellt werden.

Die **Pentaminpurpureoverbindungen** sind violettroth, in  $\text{H}_2\text{O}$  relativ wösl., im festen Zustande entweder und, zwar zumeist,  $\text{H}_2\text{O}$ -frei oder mit nur lose festgehaltenem Krystallwasser verbunden. Sie gehen durch Kochen oder längeres Stehen mit verd. Säuren oder auch in schwach ammoniakalischer Lsg. unter Aufnahme von  $\text{H}_2\text{O}$  als Oxingruppe  $-\text{OH}_2-$  in Roseosalze über. Durch Kochen mit Alkalien wird  $\text{NH}_3$  entwickelt und  $\text{Co}(\text{OH})_3$  abgeschieden. Die sonstigen typischen Reaktionen sind bei einzelnen wichtigeren Salzen angegeben.

Die Purpureosalze enthalten ein Drittel ihrer Säurereste fester — wahrscheinlich an Co direkt — gebunden, derart, dass dieser Atomcomplex bei in der Kälte sich vollziehenden Umsetzungen zumeist in der Verbindung verbleibt. Man kennt daher ganze Reihen, welche die zwei-



werthigen Radikale  $\text{ClCo}(\text{NH}_3)_5$ ,  $\text{BrCo}(\text{NH}_3)_5$  u. s. w. enthalten, und unterscheidet demnach eine Chloro-, Bromo-, Nitrato-, Nitrito- oder Xantho-, Sulfato- u. s. w. Purpureoreihe.

**Pentaminchloropurpureokobalhydroxyd** scheint nicht existenzfähig zu sein. Die alkalischen Flüss., die durch Umsetzung der Lsgn. von Chloropurpureosulfat mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , oder von Chloropurpureochlorid mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  entstehen, enthalten Pentaminroseokobalhydroxyd gemengt mit dem Chlorid dieser Base, in zweitem Falle nur Roseobase (Jörgensen, J. pr. [2] 18. 219), was an dem Ausbleiben der für die Chloropurpureosalze charakteristischen Fällungen mit  $\text{HCl}$  oder  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  erkannt wird.

**Pentaminchloropurpureokobaltchlorid**, **Purpureokobaltchlorid** von Gibbs und Genth, von Frémy als Rosekobaltchlorid bezeichnet,  $[\text{ClCo}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ . Von Claudet (J. 1851. 361) und Genth (Ch. C. 1851. 417) zu gleicher Zeit entdeckt. Eine ammoniakalische Lsg. des  $\text{CoCl}_2$  oder eines anderen lösl. Kobaltosalzes bleibt 2 bis 3 Tage an der Luft stehen, dann wird die braun gewordene Flüss. mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Frémy) oder  $\text{HCl}$  (Genth) gekocht. Genth setzt dem Kobaltosalze vor der Oxydation Salmiak zu. Mills verwendet als Oxydationsmittel Chlorkalk und überdies Luft und kocht nach 20stündigem Stehen mit starker  $\text{HCl}$ . Terreil (C. r. 62. 139) oxydirt die ammoniakalische Co-Lsg. mit Natriumhypochlorit oder  $\text{KMnO}_4$ . Braun verwendet Indigo, welcher von der ammoniakalischen Co-Lsg. zu Indigweiss reduziert, von der Luft aber immer wieder regeneriert wird, als O-Ueberträger. Hierbei entsteht primär Oxykobaltaminsalz (siehe dieses), welches durch Verlust von  $\text{O}$  und  $2\text{NH}_3$  in Fuskokobaltaminsalz übergeht (Frémy, Vortmann, M. 1885. 412); dieses wird sowohl durch Kochen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  als auch durch starke  $\text{HCl}$  zum grössten Theile in Purpureochlorid übergeführt (Frémy), während gleichzeitig etwas Luteokobaltchlorid entsteht (Schiff, A. 123. 23). Uebrigens liefern nach Frémy auch die Oxykobaltamine direkt mit  $\text{HCl}$  gekocht Purpureochlorid. Purpureochlorid entsteht auch beim Kochen einer Pentaminroseokobalnitratlsg. oder einer Lsg. von Xanthokobalnitrat mit  $\text{HCl}$  (Gibbs und Genth). Die Verbindung wird durch  $\text{HCl}$  als rubin-, violett- oder karminrothes Pulver abgeschieden. In grösseren Kryst. — tetragonalen Pyramiden, isomorph mit Pentaminroseokobaltsulfat (Dana, Sill. [2] 23. 261) — ist es schwarz, nur an den Rändern durchscheinend und dichroitisch. SG. 1,802 bei  $23^\circ$ . 1 Thl. des Salzes löst sich bei  $15,5^\circ$  in 244 (Claudet), bei  $10,2^\circ$  in 287, bei  $11,5^\circ$  in 155 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  (Rose). In Flüss., welche grössere Mengen von  $\text{HCl}$  oder  $\text{NH}_4\text{Cl}$  enthalten, ganz unlösl. (Frémy). Die rein wässerige Lsg. zersetzt sich beim Kochen unter Ausscheidung eines braunschwarzen Niederschlages (Kobalhydroxyduloxyd mit etwas Stickstoffkobalt? Claudet). Alkalien und  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  entwickeln beim Kochen  $\text{NH}_3$  (Frémy). Zersetzt sich bei Rothglut nach:  $6[\text{ClCo}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 = 6\text{CoCl}_2 + 6\text{NH}_4\text{Cl} + 22\text{NH}_3 + \text{N}_2$  (Rogojski, J. pr. 56. 502, Claudet, Frémy, Rose). Bei stärkerem Luftzutritt wird sekundär kryst.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  gebildet (Gibbs und Genth).  $\text{H}_2\text{SO}_3$  bewirkt, wenn überschüssig, beim Kochen Reduktion zu Kobaltosalz, in geringerer Menge und in der Kälte zugesetzt eine dunkelrothbraune Fällung.  $\text{AgNO}_3$  fällt in der Kälte nur einen Theil des  $\text{Cl}$  (Krok), nach

den Erfahrungen Jörgensen's nur zwei Drittel, beim Kochen den Rest. Demnach ist, was auch aus den sonstigen Umsetzungen des Salzes hervorgeht, eines der drei Cl-Atome fester gebunden als die beiden anderen, und zwar nach der Annahme von Jörgensen jenes, welches direkt an das Co-Atom angelagert ist. Bildet Doppelsalze mit den Chloriden von Sb, Sn, Zn, Hg, Pt, Pd, mit Ferrocyankalium einen gelblichen, sich rasch bräunenden, mit Ferricyankalium einen kryst., orangerothen, mit Kobaltcyankalium einen kryst., rothen Niederschlag.  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$  erzeugt eine lilafarbige, im Ueberschusse des Reagens lösl.,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  eine ziegelrothe,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  eine orangegelbe, schuppige Fällung.  $\text{H}_2\text{S}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  liefern schwarze Niederschläge. Ueber die Einwirkung von Zn und HCl siehe Braun (A. 142. 62). Sonstige Reaktionen des Pentaminpurpureochlorids ergeben sich aus der Beschreibung seiner nachfolgenden Abkömmlinge.

**Pentaminchloropurpureokobaltantimonchlorid**  $\{[\text{ClCo}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2\}_2 \cdot \text{SbCl}_3$ , körnig, kryst., dunkelvioletter Niederschlag (Gibbs und Genth).

**Pentaminchloropurpureokobaltwismutchlorid**, hilarother, in HCl unlösl. Niederschlag (Gibbs und Genth).

**Pentaminchloropurpureokobaltzinnchlorid**, pfirsichblüthrothe, seidenfarbige Nadeln (Gibbs und Genth).

**Pentaminchloropurpureokobaltquecksilberchlorid**  $[\text{ClCo}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{HgCl}_2$ . Lsg. von Purpureochlorid wird mit einer überschüssigen Lsg. von  $\text{HgCl}_2$  oder  $\text{NaHgCl}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{HgCl}_4$  gefällt. Kleine, rothe, seideglänzende Nadeln oder Prismen, kaum in kaltem, leichter in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Beim Schütteln mit HCl geht  $\text{HgCl}_2$  in Lsg. und hinterbleibt Purpureochlorid (Claudet, Gibbs, Jörgensen, J. pr. [2] 18. 224).  $[\text{ClCo}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{HgCl}_2$  wurde von Gibbs bei Anwendung von nicht überschüssigem  $\text{HgCl}_2$  erhalten. Vergl. auch Jörgensen (J. pr. 23. 260) Carstanjen (De connubiis ammoniaco-cobalticis, Berlin 1861. 10), Gibbs (Proc. Am. Acad. 11. 20) und Claudet (Phil. Mag. J. [4] 2. 253).

**Pentaminchloropurpureokobaltplatinchlorid**  $[\text{ClCo}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_4$ . Für die Purpureoreihe charakteristisch, da die lösl. Pt-Doppelsalze der Roseoreihe auf Zusatz von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  allein zu Roseosalzen nicht herausfallen und sich erst auf Zusatz von Alk. als chamoisfarbige Niederschläge ausscheiden. Krystallpulver, aus mikroskopischen, stark seidenglänzenden, flachen, blass röthlich-braunen, deutlich dichroitischen Nadeln bestehend. In kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  fast unlösl., in heissem sehr schwerlösl. Wird durch wässrige  $\text{SO}_2$  leicht unter Bildung einer rothen Lsg. von Kobaltplatinchlorür reduziert, von Zn und HCl schwieriger.

**Pentaminchloropurpureokobaltbromid**  $[\text{ClCo}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$ . Zur Darstellung verfährt man vom Sulfat ausgehend wie bei der Darstellung des Nitrats, nur wendet man statt  $\text{HNO}_3$  HBr an. Oder man fällt eine Lsg. des normalen Sulfats mit konz. Lsg. von NaBr, wäscht mit NaBr-Lsg.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -frei, dann mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ . Man erhält es auch aus dem Chloropurpureokarbonat durch Fällung mit HBr-Lsg. und kann endlich auch vom Chloronitrat ausgehen. Claudet (Soc. 4. 361) erhielt, indem er Purpureochlorid mit  $\text{Ag}_3\text{CO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  behandelte und das Filtr. mit HBr fällte, ein Salz  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}_3$ , wahrscheinlich weil sich das Purpureosalz unter der Hand in Roseosalz umgewandelt hatte, so dass der HBr auf Roseokarbonat einwirkte. Das Chlorobromid ist dem Bromopurpureobromid sehr ähnlich. Es ist in  $\text{H}_2\text{O}$  leichter lösl. als

das Purpureochlorid und lässt sich aus heissem  $H_2O$  unter Zusatz von  $HBr$  nur mit erheblichem Verluste umkrystallisieren. Steht in der Farbe dem Violett 4 auf Chevreul's 1. Zirkel nahe, ist aber von einer reineren Nüance (Jörgensen, J. pr. [2] 18. 221).

**Pentaminchloropurpureokobaltquecksilberbromid**  $4[ClCo(NH_3)_5]Br_2 \cdot 9HgBr_2$  scheidet sich auf Zusatz einer Lsg. von  $Na_2HgBr_4$  zu einer lauwarmen, mit  $H_2SO_4$  angesäuerten Lsg. des Purpureochlorids in Form violettrother, rektangulärer, bei langsamerer Bildung aus verdünnten Lsgn. oft mehrere Centimeter langer Nadeln aus (Jörgensen, J. pr. [2] 18. 226).

**Pentaminchloropurpureoplatinbromid**  $[ClCo(NH_3)_5]Br_2 \cdot PtBr_4$  wird aus lauwärmer Lsg. des Chloronitrats durch  $K_2PtBr_6$  in mikroskopischen, gelbbraunen, rektangulären Tafeln gefällt (Jörgensen, J. pr. [2] 18. 228).

**Pentaminchloropurpureokobaltjodid**  $[ClCo(NH_3)_5]J_2$  wird analog dem Chlorobromid dargestellt. Farbe ziemlich genau Violett 4 in Chevreul's 3. Zirkel. Aus heissem, mit wenig  $HJ$  versetztem  $H_2O$  umkryst. dunkelbräunlichviolette, millimetergrosse Octaëder. Weit leichter lösl. als das Chlorobromid und Purpureochlorid. Bildet mit  $J$  in  $HJ$  sofort lange, braune, metallglänzende Nadeln von

**Pentaminchloropurpureokobaltsuperjodid**, welches wegen seiner Zersetzlichkeit durch  $H_2O$  und durch Alk. nicht rein erhalten werden kann (Jörgensen, J. pr. [2] 18. 223).

**Pentaminchloropurpureokobaltquecksilberjodid**  $[ClCo(NH_3)_5]J_2 \cdot 2HgJ_2$ . Die lauwarme, mit verd.  $H_2SO_4$  versetzte Lsg. des Purpureochlorids oder Chloronitrats wird zu überschüssiger bei  $70^\circ$  mit  $HgJ_2$  ges.  $KJ$ -Lsg. gebracht, der sofort sich ausscheidende, aus braungelben Nadeln bestehende Niederschlag noch vor dem vollständigen Erkalten abfiltr. und möglichst schnell unter Lichtabschluss mit kaltem  $H_2O$  gewaschen, da sonst Zersetzung und Abscheidung von  $HgJ_2$  eintritt.

$[ClCo(NH_3)_5]J_2 \cdot HgJ_2$  entsteht in schönen, braunen, sich allmählich abscheidenden Blättern, wenn man die Lsg. des normalen Chlorsulfats oder des Chloronitrats reichlich mit Jodkaliumlsg. und dann mit  $K_2HgJ_4$  versetzt. Beständiger, auch gegen Licht, als das vorhergehende Salz. Beide in  $H_2O$  schwerlöst. mit der Farbe der Chlorpurpureosalze (Jörgensen, J. pr. [2] 18. 227).

**Pentaminchloropurpureokobaltsilicofluorid**  $[ClCo(NH_3)_5]Fl_2 \cdot SiFl_4$  entsteht nach Gibbs durch Fällung einer heissen Lsg. von Purpureochlorid mit heisser Lsg. von Zinksilicofluorid (Proc. Am. Acad. 11, 9), nach Jörgensen bei Zusatz kalter Lsgn. beliebiger Chloropurpureosalze zu überschüssiger, starker  $H_2SiFl_6$ . Diamantglänzende, dichroitische rhombische Blätter. Sehr charakteristisch für die Pentaminchloropurpureoreihe. Durch Bildung dieser Verbindung vermochte Jörgensen noch  $0,0016$  g  $SiO_2$  in  $3,5$  ccm  $39\%$ iger Flusssäure nachzuweisen (J. pr. [2] 18. 231).

**Pentaminchloropurpureokobaltthiosulfat**  $[ClCo(NH_3)_5]S_2O_3$  fällt aus kalt ges. wässriger Lsg. des Chloronitrats auf Zusatz von  $Na_2S_2O_3$  in rhombischen, bräunlichrothen Kryst. Fast unlöst. in kaltem, schwer und unter Zersetzung in heissem  $H_2O$  (Jörgensen, J. pr. 18. 233).

**Pentaminchloropurpureokobaltsulfat**  $[ClCo(NH_3)_5]SO_3$  entsteht durch Lösen von Pentaminroseokobaltsulfat in  $H_2O$  unter Zusatz von etwas

HCl, mässiges Erhitzen bis die Lsg. klar ist, und Hinzufügen von konz. HCl unter Kühlung als braunes Krystallpulver, dessen Abscheidung durch Zusatz von Alk. befördert wird (Vortmann und Magdeburg, B. 22. 3236).

**Neutrales Pentaminchloropurpureokobaltsulfat**  $[\text{ClCo}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . 2 MG. Purpureochlorid werden mit 6 MG. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rasch zusammengerieben und nach Beendigung der Entwicklung von HCl in 50 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  von  $70^\circ$  für je 5 g Purpureochlorid gelöst und die Lsg. sofort filtr. Scheidet das Filtr. noch vor vollständigem Erkalten Kryst. ab, so bestehen sie aus den  $\text{H}_2\text{O}$ -freien Chlorosulfate. Die noch nicht ganz kalte vom  $\text{H}_2\text{O}$ -freien Salze abgegossene Flüss. scheidet bei völligem Erkalten  $\text{H}_2\text{O}$ -haltiges Chlorsulfat in tief purpurrothen, anscheinend rhombischen Kombinationen aus, in welchen selten das Prisma vorherrscht. Verwittert im Verlaufe einiger Stunden an der Luft, rascher neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder bei  $100^\circ$ , vollständig unter Beibehaltung der Form und des Glanzes. Dabei geht die Farbe in ein helles Lilaroth über. Verwittert auch beim Uebergiessen mit heissem  $\text{H}_2\text{O}$ . Aus Gemengen von  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem und ursprünglich  $\text{H}_2\text{O}$ -haltig gewesenem Sulfat lassen sich die unveränderlich dunkel gebliebenen Kryst. des ersten von denen des letzteren nach wenigstens oberflächlichem Verwittern leicht durch Auslesen trennen. 1 Thl. Salz löst sich in 133,4 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $17^\circ$ . Löst sich in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  leicht und weit rascher als das  $\text{H}_2\text{O}$ -freie Sulfat mit Purpurfarbe. Scheidet beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$ , jedoch nicht bei Gegenwart von etwas  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , schwarzbraunes Kobalthydroxyd ab (Jörgensen, J. pr. [2] 18. 212). —  $[\text{ClCo}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$  scheidet sich aus der konz., heissen, wässrigen Lsg. des vorhergehenden Salzes in blanken, schwarzen, wenn klein purpurbraunen (nicht regulären) Octaëdern ab. Löst sich in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  weit langsamer als das  $\text{H}_2\text{O}$ -haltige Salz, aber eben so viel. Die Lsg. beider Sulfate reagirt neutral und wird durch Ammoniumoxalat fast vollständig gefällt.  $\text{AgNO}_3$  bildet  $\text{AgCl}$  nur in der Wärme. HCl fällt Purpureochlorid heraus (Jörgensen, J. pr. [2] 18. 215).

**Saures Pentaminchloropurpureokobaltsulfat**  $[\text{ClCo}_2(\text{NH}_3)_{10}]_2\text{SO}(\text{HSO}_4)_6$ . 2 Mol. Pentaminpurpureochlorid werden bei gewöhnlicher T. mit 12 Mol. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zusammengerieben und nach Aufhören der HCl-Entwicklung mit 40 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  von  $70^\circ$  auf je 5 g Purpureochlorid versetzt und die Lsg. rasch filtr. Scheidet sich aus dem Filtr. in mehrere Centimeter langen dunkelviolettrothen Prismen aus. Wird von wenig heissem  $\text{H}_2\text{O}$  in das  $\text{H}_2\text{O}$ -freie neutrale, von so viel  $\text{H}_2\text{O}$ , dass sich in der Kälte nichts ausscheidet, in das  $\text{H}_2\text{O}$ -haltige neutrale Sulfat umgewandelt. Lässt in der Kälte mit  $\text{AgNO}_3$  gar kein  $\text{AgCl}$  fallen, in der Hitze wird das Cl gefällt, aber nicht vollständig. Wird aus seiner Lsg. nicht durch  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  gefällt (Jörgensen, J. pr. [2] 18. 210).

**Pentaminchloropurpureokobaltsulfatperjodid**  $[\text{ClCo}(\text{NH}_3)_5]_4(\text{SO}_4)_3\cdot\text{J}_6$ . scheidet sich auf Zusatz einer Lsg. von J in KJ zu einer Lsg. von Chloropurpureosulfat in Form herapathitähnlicher, ziemlich grosser, olivengrüner, metallglänzender, rektangulärer Blätter aus, welche das Licht stark polarisiren: || ganz hell olivengrünlich, bräunlich in dünnen, mehr olivenbräunlich in dicken Platten, + undurchsichtig. Die Kryst. müssen nach dem Absetzen schnell mit  $40^\circ$  igem Alk. gewaschen, abgepresst und neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet werden. Unlös. in starkem Alk. und in Ae. Löst

sich in  $H_2O$  mit brauner Farbe. Die Lsg. gibt an  $CS_2$  nur spärlich J ab (Jörgensen, [2] 15. 419).

**Pentaminchloropurpureokobaltdithionat**  $[ClCo(NH_3)_5]S_2O_8$ , mehrere Centimeter lange, rektanguläre Prismen. Farbe beiläufig Violett 5 auf Chevreul's 1. Zirkel, jedoch reiner. In kaltem  $H_2O$  sehr schwer, in heissem etwas leichter lösl. Entsteht beim Eintropfen einer auf dem Filter mittelst  $H_2O$  von  $50^\circ$  bereiteten Lsg. von Chloronitrat in kalte Lsg. von  $Na_2S_2O_8$  (Jörgensen, J. pr. [2] 18. 232).

**Pentaminchloropurpureonitrat**  $[ClCo(NH_3)_5](NO_3)_2$  entsteht aus dem normalen Sulfat durch Fällung mit überschüssiger  $HNO_3$  in Form mikroskopischer Octaëder; dem Purpureochlorid ähnlich, aber schöner roth. Man kann auch das mit etwas  $H_2SO_4$  verriebene und auf dem Filter in  $H_2O$  von  $50^\circ$  gelöste Chlorid in eiskalte starke  $HNO_3$  einfließen lassen. Dabei bildet sich immer etwas Roseosalz, welches von  $HNO_3$  schwieriger gefällt wird und auch die Ausscheidung des Purpureonitrats theilweise hindert. Die Fällungen werden mit 90%igem Alk. gewaschen. Ist in kaltem  $H_2O$  schwerlösl., in  $HNO_3$  vom SG. 1,2 fast unlösl. Indess löst es sich in kaltem  $H_2O$  doch leichter als das Chlorid, so dass seine wässrige Lsg. auf Zusatz von HCl Purpureochlorid fast vollständig fallen lässt. Andererseits fällt auch das Chloropurpureonitrat aus einer kalten wässrigen Lsg. des Chloropurpureochlorids, welches nach Claudet und nach F. Rose auf 1 Thl. Salz 270 Thle.  $H_2O$  enthält, das Nitrat auf Zusatz von starker  $HNO_3$  fast vollständig aus. Ist ziemlich lösl. in heissem  $H_2O$  und lässt sich daraus umkryst. Bei längerem Kochen mit wenig  $HNO_3$  enthaltendem  $H_2O$  geht es allmählich in Roseosalz über. Beim Kochen mit reinem  $H_2O$  entsteht etwas schwarzbraunes Kobalhydroxyd. Die wässrige Lsg. wird nur in der Hitze — wahrscheinlich infolge Bildung von Roseosalz — durch  $AgNO_3$  gefällt. Das trockene Salz zersetzt sich oberhalb  $110^\circ$  heftig, aber ohne Feuererscheinung (Jörgensen, J. pr. [2] 18. 216, vergl. Gibbs, Proc. Am. Acad. 1876, 11. 3).

**Neutrales Pentaminchloropurpureokobaltpyrophosphat**  $[ClCo(NH_3)_5]_2P_2O_7$  mit 3 bis 4 Mol.  $H_2O$ , violettrothe, schmale, dünne, schiefe abgeschnittene Nadeln. Ziemlich leicht mit tief violettrother Farbe in  $H_2O$  lösl.; liefert, mit etwas Essigsäure und Alk. versetzt, das saure Pyrophosphat. Darstellung siehe bei Jörgensen (J. pr. [2] 18. 242). Das von Braun (Unters. üb. ammon. Kobaltverb., Göttingen 1862. 26) und Gibbs (Proc. Am. Acad. 11. 6) dargestellte, aus ammoniakalischer Lsg. umkryst. Pyrophosphat war in Folge Zersetzung der ursprünglichen Chloropurpureoverbindung frei von Cl.

**Saures Pentaminchloropurpureokobaltpyrophosphat**  $[ClCo(NH_3)_5]H_3P_2O_7$ , farrenkrautähnlich zusammengewachsene violettrothe Nadeln, sehr langsam in kaltem  $H_2O$  lösl. Aus kalter Lsg. fällt  $AgNO_3$  kein  $AgCl$  (Jörgensen, J. pr. [2] 18. 240).

**Pentaminchloropurpureokobaltkarbonat**  $[ClCo(NH_3)_5]CO_3$ . Purpureochlorid wird mit überschüssigem  $Ag_2CO_3$  und wenig  $H_2O$  zusammengerieben, sofort durch ein loses, das Filtr. gleich darauf durch ein dichtes Filter filtr., das tief kirschrothe Filtr. ohne das Waschwasser sofort tropfenweise mit Alk. bis zur Trübung versetzt und an einem kühlen Orte kryst. gelassen. Violettrothe, rektanguläre, bis mehrere Centimeter lange und bis 0,5 cm breite Blätter. Sehr verwitterbar.

Nach der Verwitterung genau so gefärbt wie das verwitterte neutrale Sulfat. Sehr leicht mit alkalischer Reaktion in  $H_2O$  lösl., wandelt sich das Salz innerhalb der Lsg. rasch in Pentaminroseokarbonat um. Ist im verwitterten Zustande  $H_2O$ -frei. Aus der Lsg. dieses Salzes in wenig  $H_2O$  wurde auf Zusatz von Alk. einmal  $[ClCo(NH_3)_5]CO_3 \cdot H_2O$  als dunkel violettrother aus sechs- oder vierseitigen Prismen bestehender Niederschlag erhalten. Dieses Salz verwitterte nicht neben  $H_2SO_4$  und verlor bei  $100^\circ$  das  $H_2O$ . Das neutrale Karbonat scheint ein leichter lösl. saures Salz zu liefern, denn beim Einleiten von  $CO_2$  in seine Lsg., die auf Zusatz von Alk. und Stehen reichlich Kryst. abgeschieden hatte, löste sich alles wieder auf (Jörgensen, J. pr. [2] 18. 237).

**Pentaminchloropurpureokobaltoxalat**  $[ClCo(NH_3)_5]C_2O_4$ , aus einer Lsg. von Chloronitrat durch  $(NH_4)_2C_2O_4$  bei gewöhnlicher T. oder in gelinder Wärme gefällt, bildet rektanguläre, zu kurzen, breiten, besenförmigen Aggregaten vereinigte Prismen (Jörgensen, J. pr. [2] 18. 238; vergl. Gibbs und Genth, Sill. [2] 23. 320, Gibbs, Proc. Am. Acad. 11. 4, Krok, Lunds Univers. Arsskrift 1870). Bei höherer T. dargestellt, zeigen die Präparate inkonstante Zusammensetzung, wahrscheinlich in Folge der Bildung von Roseoxalat.

**Saures Pentaminchloropurpureokobalttartrat**  $[ClCo(NH_3)_5](C_4H_5O_6)_2 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ . Purpureokarbonat wird mit wässriger Weinsäure stark übersättigt, mit Alk. bis eben zur beginnenden Trübung versetzt und stehen gelassen. Scheidet sich in centimeterlangen, violettrothen, schief abgeschnittenen Nadeln ab. Llösl. in  $H_2O$ , unlösl. in Alk. Verliert das  $H_2O$  vollständig bei  $100^\circ$  (Jörgensen, J. pr. [2] 18. 239).

**Pentaminchloropurpureokobalt-pikrat** wird durch Fällung von Lsgn. des Purpureochlorids oder Chloronitrats mit Natriumpikrat in gelben, spitzen Nadeln erhalten. Sehr explosiv (Jörgensen, J. pr. [2] 18. 232; Gibbs und Genth).

**Pentaminchloropurpureokobaltchromat**  $[ClCo(NH_3)_5]CrO_4$ . Die Lsg. von neutralem Chlorosulfat oder Chloronitrat wird in der Kälte mit  $K_2CrO_4$  gefällt. Fällung auch aus sehr verd. Lsgn. — 1:600 — fast vollständig; ziegelrothes oder fleischfarbiges undeutlich krystall. Pulver.

Das **Dichromat**  $[ClCo(NH_3)_5]Cr_2O_7$  wird aus der lauwarmen Lsg. von Chlorosulfat oder Chloronitrat durch  $K_2Cr_2O_7$  oder  $CrO_3$  in wässriger Lsg. gefällt. Die Fällung muss rasch mit kaltem  $H_2O$  gewaschen werden, da sie, längere Zeit mit der Mutterlauge in Berührung, sich in kurze granatrothe Prismen eines zweiten, gleich zusammengesetzten Salzes umwandelt (Dimorphie?). Schmale, schief abgeschnittene, fast goldglänzende, röthlichgelbe Blätter. In  $H_2O$  erheblich leichter als das neutrale Chromat lösl. (Jörgensen, J. pr. [2] 18. 234).

Das **Diphosphorpentamolybdat**  $[ClCo(NH_3)_5]_2(MoO_3)_5(HPO_4)_2$ . Eine kalte Lsg. von Purpureochlorid wird mit einer kalten Lsg. von Molybdänsäure in sehr überschüssiger Phosphorsäure gefällt. Mikroskopische, rosenrothe Rosetten flacher Nadeln. Scheidet sich in grösseren Krystallen und dunkler beim Eintropfen der Purpureochloridlsg. in die Phosphormolybdänsäure aus, nachdem sich der zuerst entstehende amorphe Niederschlag wieder gelöst hat. In  $H_2O$  fast unlösl., ertheilt ihm jedoch saure Reaktion. Wendet man zur Fällung eine Lsg. von Ammoniumdiphosphorpentamolybdat an, so erhält man das

**Ammoniumsalz**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]_2(\text{MoO}_4)_3(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2$  als anfangs amorph, bald kryst. Niederschlag. Ist der vorhergehenden Verbindung äusserlich sehr ähnlich.

**Pentaminbromopurpureokobaltbromid**  $[\text{BrCo}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$ . Kobaltkarbonat wird in überschüssiger wässriger HBr gelöst, von etwa ausgeschiedenem Kobalthydroxyd abfiltr., durch das Filtr. ohne Rücksicht auf das sich hierbei abscheidende blassrothe, aus Octaëdern bestehende Krystallpulver, wahrscheinlich  $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{NH}_3$  ein Luftstrom geleitet, bis sich die Ausscheidung gel. und die Flüss. eine kirschrothe Färbung angenommen hat. Die filtr. Flüss. wird mit HBr stark übersättigt und, ohne sich etwa ausscheidendes Pentaminroseokobaltbromid zu berücksichtigen, einige Stunden auf dem Wasserbade erh. Dabei scheidet sich reichlich Brompurpureobromid aus. Aus der davon abfiltr. Flüss. kryst. während des Erkaltes nur wenig Luteokobaltbromid aus. Sodann wird mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, bis das Waschwasser rein blaviolett abläuft, und mit 90%igem Alk. weiter gewaschen. Entsteht auch, wenn man Pentaminroseokobaltsulfat unter Zusatz von etwas HBr in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  löst und mit 1 bis 2 Vol. konz. HBr versetzt und einige Zeit auf dem Wasserbade erh. Oder man löst Roseosulfat in  $\text{NH}_3$  und kocht mit sehr überschüssiger HBr. Man kann auch Pentaminpurpureochlorid mittelst feuchten  $\text{Ag}_2\text{O}$  in Pentaminroseohydroxyd und dieses durch Kochen mit starker HBr in das Brompurpureobromid umwandeln. Blaviolette, mikroskopische Octaëder mit deutlichem Dichroismus. Scheidet sich, auf dem Filter in heissem, HBr enthaltendem  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, beim Erkalten in grösseren, fast schwarzen Octaëdern aus. Bei längerer Berührung mit heissem  $\text{H}_2\text{O}$  tritt leicht Umwandlung in Pentaminroseobromid ein. Schmilzt noch weit unter der Glühhitze zu einer blauen Masse und erleidet dabei einen der Gleichung

$$2[\text{BrCo}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2 = 2[(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{CoBr}_2] + \text{NH}_4\text{Br} + \text{N} + \text{HBr} + \text{H}$$

beiläufig entsprechenden Gewichtsverlust. SG. bei 17,8, bezogen auf  $\text{H}_2\text{O}$  von 40°, 2,483. 1 Thl. löst sich bei 16° in 530 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  mit blavioletter Farbe. Vollkommen unlösl. in Alk. und den Lsgn. von  $\text{NH}_4\text{Br}$ , KBr, HBr. Leichter löst es sich in  $\text{H}_2\text{O}$ , nachdem es zuvor mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  übergossen worden (Jörgensen, J. pr. [2] 19. 49).

Jörgensen (ibid.) hat, ähnlich wie dies bei den Chlorpurpureosalzen beschrieben wurde, daraus folgende Salze dargestellt:

**Chlorid**  $[\text{BrCo}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ .

**Quecksilberchloridverbindung des Chlorids**  $[\text{BrCo}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{HgCl}_2$  und andere komplizirter zusammengesetzte Hg-Verbindungen, deren Zusammensetzung eine verschiedene war, je nachdem  $\text{HgCl}_2$  oder Natriumquecksilberchlorid angewendet wurde und je nach der Menge dieser beiden Hg-Salze, welche entweder mit der Bromnitrat- oder Bromobromidlsg. in Berührung gebracht wurde.

**Quecksilberbromidverbindung**  $[\text{BrCo}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2 \cdot 3\text{HgBr}_2$ .

**Platinchloridverbindung**  $[\text{BrCo}(\text{NH}_3)_5] \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_4$ .

**Platinbromidverbindung**  $[\text{BrCo}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2 \cdot \text{PtBr}_4$ .

**Silicofluorid**  $[\text{BrCo}(\text{NH}_3)_5]\text{F}_2 \cdot \text{SiF}_4$ .

**Nitrat**  $[\text{BrCo}(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_2$ .

**Sulfate**  $[\text{BrCo}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$  und  $[\text{BrCo}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$  mit 6 oder 4  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Bromosulfatperjodid**, analog der entsprechenden Chlorverbindung zusammengesetzt.

**Chromat**  $[\text{BrCo}(\text{NH}_3)_5]\text{CrO}_4$ .

**Oxalat**  $[\text{BrCo}(\text{NH}_3)_5]\text{C}_2\text{O}_4$ .

**Saures Pentaminsulfatopurpureokobaltsulfat**  $(\text{SO}_4)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$  oder verdoppelt. Zu 20 g Purpureokobaltchlorid werden 72 g konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  antheilweise zugerührt, nach Beendigung der Entwicklung von  $\text{HCl}$  wird 4 Stunden auf dem Wasserbade erh., verd., dann filtr., auf dem Wasserbade thunlichst weit eingedampft, mit 2 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$  verd. und möglichst rasch filtr. Nach 24 Stunden scheidet sich das Salz in glänzenden, rektangulären Tafeln von eigenthümlicher violettrother Farbe aus. Die Mutterlauge wird dekantirt, die Kryst. werden auf einem Filter aus Platindrahtnetz trocken gesaugt und mit Alk. von 95% geschlämmt und säurefrei gewaschen. Ausbeute: 16 g. Aus der Mutterlauge kann durch Zusatz von  $\frac{1}{3}$  Vol. Alk. noch etwas mehr Salz gewonnen werden. Die Krystalle sind dichroitisch: || violettroth, + blasschamois. Bei  $100^\circ$  verliert das Salz — mit der verdoppelten Formel — 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , bei  $110^\circ$  auch das vierte. Das entwässerte Salz zeigt dieselben Reaktionen wie das  $\text{H}_2\text{O}$ -haltige: 4tägiges Stehen mit  $\text{BaCO}_3$  bewirkt die Ueberführung in Sulfatokarbonat, Erwärmen mit halbverd.  $\text{HCl}$  im Wasserbade Bildung von Purpureochlorid, Kochen in verd.  $\text{NH}_3$ -Lsg. Bildung von basischem Roseosulfat, Kochen mit konz.  $\text{NH}_3$  nur oberflächliche Bildung von neutralem Sulfatosulfat, welches — in konz.  $\text{NH}_3$  unlösl. — den Rest der Kryst. vor einer weiteren Veränderung durch das  $\text{NH}_3$  schützt. In der Kälte zeigen nachstehende Reagentien folgende Wirkung: verd.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  keine Fällung, im Ueberschusse zugesetzt, nach Zufügen von Alk. Fällung von Sulfatonitrat u. s. w.: festes  $\text{KJ}$  orangerothe Fällung langer, dünner Nadeln von Sulfatodiodid;  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  erst nach einigen Stunden Bildung grosser, farrenkraut-ähnlicher Nadeln,  $\text{HAuCl}_4$  nach einiger Zeit Ausscheidung zinnoberrother, dichroitischer Prismen,  $\text{Na}_2\text{HgCl}_4$  nach einigem Stehen grosse, zinnoberrothe, rektanguläre, quergestreifte, deutlich dichroitische Tafeln, Ferrocyankalium sofortige bräunliche Fällung,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  erst nach 24 Stunden centimeterlange dichroitische Tafeln,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  nach einigen Stunden tiefrothe Tafeln,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  schwarzes  $\text{CoS}$ . Keine Fällung auch nach 24 Stunden bewirken  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{KJ}$ ,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{Na}_3\text{HPO}_4$ , Kobalticyankalium. MG. ber. 337, gef. 252 (Petersen, O. 10. 582). Das saure Sulfat diene als Ausgangspunkt zur Darstellung der anderen Salze der Sulfatopurpureoreihe (Jørgensen, J. pr. [2] 31. 262).

**Neutrales Sulfat der Sulfatopurpureoreihe**  $(\text{SO}_4)_2\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . 5 g des sauren Salzes werden in 200 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und in Antheilen 400 Thle. Alk. von 95% dazu gerührt. Dabei scheidet sich das neutrale Sulfat in Form violettrother, flacher, zugespitzter, häufig einseitig gezahnter Nadeln aus. Ist dichroitisch. MG. ber. 576, gef. 542 (Petersen l. c.). Sehr leicht mit tiefviolettrother Farbe und neutraler Reaktion in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., gibt alle beim sauren Sulfate beschriebenen Reaktionen, insbesondere die charakteristischen mit  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  und  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  fällt weder sofort, noch beim Stehen. Die wässrige Lsg. des neutralen Sulfatosulfats hinterlässt beim Verdunsten neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausschliesslich dunkelrothe Prismen des gewöhnlichen Roseosulfats.

**Pentaminsulfatopurpureokobaltnitrat**  $\text{SO}_4 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{NO}_3$ . In eine Lsg. von 5 g saurem Sulfat in 125 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  werden 12,5 g Ammoniumnitrat eingerührt. Dabei scheidet sich das Sulfatonitrat fast vollständig



in Krystallwarzen von der Farbe des Nitratonitrats aus. Sie werden mit verd.  $\text{HNO}_3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ -frei, mit Alk. von 95%  $\text{HNO}_3$ -frei gewaschen. In kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  mit neutraler Reaktion etwas schwer lösl. mit mehr violettrother Farbe, als sie das trockene Salz besitzt. Gibt mit einem Tropfen  $\text{HNO}_3$  und  $\text{BaCl}_2$  erst beim Stehen eine schwache Trübung, beim Kochen jedoch einen reichlichen Niederschlag.

**Sulfatpurpureobromid**  $\text{SO}_4 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{Br}$  fällt auf Zusatz eines Gemenges von 10 ccm konz.  $\text{HBr}$  und 40 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  zu einer Lsg. von 2 g saurem Sulfat in 60 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  und Versetzen mit anfangs wenig, dann mit mehr Alk. als loses, violettrothes Krystallpulver, kann aber auch in dichroitischen, rektangulären Tafeln von derselben Farbe, wie sie das saure Sulfatosulfat besitzt, gewonnen werden. Leichter lösl. als das Sulfatonitrat, gleichfalls mit neutraler Reaktion. Gibt in der Kälte nicht sofort einen Niederschlag mit verd.  $\text{HCl}$  und  $\text{BaCl}_2$ , beim Stehen einen spärlichen, beim Kochen einen reichlichen. MG. ber. 320, gef. 325 (Petersen l. c.).

**Pentaminsulfatpurpureokobaltplatinchlorid**  $[\text{SO}_4 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_5]_2 \cdot \text{PtCl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich aus der Lsg. von 2 g des sauren Sulfatosulfats in 50 ccm kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  nach Zusatz der berechneten Menge 10%iger Lsg. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  in orangerothem, goldglänzenden, oft mehrere Centimeter langen, farrenkrautähnlichen oder grobgezahnten Aggregaten, mitunter in verzerrten, rhombischen Tafeln aus. In kalter, konz.  $\text{HCl}$  mit rothgelber Farbe lösl., scheidet aus dieser Lsg. nach einigem Stehen allmählich Chlorpurpureochlorid aus.

**Pentaminsulfatpurpureokobaltkarbonat**  $\{\text{SO}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\}_2 \cdot \text{CO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  wird durch Alk. aus einer mit Luft oxydirten Lsg. von  $\text{CoSO}_4$  in stark ammoniakalischem Ammoniumkarbonat gefällt (Vortmann, B. 1889. 2649).

Die **Pentaminnitritokobaltsalze** oder **Xanthokobaltsalze**  $[\text{NO}_2 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_5]_2 \text{X}_2$  enthalten die wahre Nitrogruppe fester gebunden als die übrigen zwei Säurereste X. Sie entstehen durch Einwirkung salpetriger Gase auf die ammoniakalischen Lsgn. von Kobaltosalzen oder auf die neutralen Lsgn. von Purpureo- oder Roseokobaltverbindungen und scheiden sich hierbei aus der dunkelrothbraun gewordenen Flüss. nach dem Abkühlen in braungelben Kryst. aus; ferner durch Einwirkung von Luft- $\text{O}$  oder  $\text{PbO}_2$  oder  $\text{KMnO}_4$  auf die mit  $(\text{NH}_4)\text{NO}_2$  oder  $\text{KNO}_2$  versetzten ammoniakalischen Lsgn. von Kobaltosalzen am besten bei Gegenwart von Ammoniumsulfat; endlich durch Wechselwirkung zwischen Chlorpurpureosalzen und Alkalinitriten oder dem Fischer'schen Salze  $\text{Co}(\text{NO}_2)_6 \cdot \text{K}_3$  (Gibbs und Genth, Researches on the Ammonia-Cobalt Bases. Washington 1856: Braun, A. 125. 126; Gibbs, Proc. Am. Ac. 10. 1; 11. 1). Die Salze lösen sich in  $\text{H}_2\text{O}$  kalt und warm leichter als die Roseo- und Luteokobaltsalze. Beim Kochen, mitunter auch beträchtlich unterhalb der Kochhitze, lassen die Lsgn.  $\text{NH}_3$  entweichen und scheiden ein schweres schwarzes oder braunes Pulver ab. Geringe Mengen Essigsäure machen die Lsgn. in mässiger Wärme haltbarer. Grössere Mengen von irgend einer Mineralsäure bewirken beim Kochen unter Entwicklung von  $\text{NO}$  die Bildung von Purpureosalzen. Charakteristische Fällungen: mit  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  orangeroth. mit  $\text{HAuCl}_4$  nach einiger Zeit gelbe Nadeln, mit Ferrocyanium rothe, prismatische Kry-

stalle, mit  $K_2Cr_2O_7$  gelb kryst., mit  $(NH_4)_2C_2O_4$  gelb, körnig. Kobaltidcyankalium und rothes Blutlaugensalz bewirken keine Fällung, auch nicht Jodjodkalium (Unterschied von den Croceosalzen der Tetraminreihe).

**Xanthokobaltchlorid**  $[NO_2Co(NH_3)_5]Cl_2$ , grosse, braungelbe, irisirende Krystalle. Entsteht aus dem Xanthokobaltsulfat durch Umsetzung mit  $BaCl_2$  und Abdampfen der von  $BaSO_4$  filtr. und mit Essigsäure schwach angesäuerten Flüss. Ist in kaltem  $H_2O$  wösl., leichter in heissem.

Aus den kalten Lsgn. füllen  $HCl$  und  $MCl$  das unveränderte Salz. Beim Kochen mit  $HCl$  entweicht  $NO$  und  $Cl$  und wird Purpureochlorid gebildet (Gibbs und Genth). MG. ber. 261, gef. 228 (Petersen. O. 10. 581).

**Quecksilberdoppelsalz**  $[NO_2Co(NH_3)_5]Cl_2 \cdot 2HgCl_2 + H_2O$ , unlösl. in kaltem, wösl. in heissem  $H_2O$ ; braungelbe Schuppen, aus  $HCl$ -haltigem  $H_2O$  Nadeln (Gibbs und Genth).

**Golddoppelsalz**  $[NO_2Co(NH_3)_5]Cl_2 \cdot AuCl_3 + H_2O$ , irisirende, rhombische Prismen (Gibbs und Genth).

**Platindoppelsalz**  $[NO_2Co(NH_3)_5]Cl_2 \cdot PtCl_4 + H_2O$ , orangegelber Niederschlag, in  $H_2O$  kaum lösl. (Gibbs und Genth).

**Xanthokobaltjodid**  $[NO_2Co(NH_3)_5]J_2$  wird durch  $KJ$  allmählich in Form braungelber zugeschärfter Krystalle aus Lsgn. des Xanthonitrats gefällt (Braun).

**Xanthokobaltsulfat**  $[NO_2Co(NH_3)_5]SO_4$  bleibt beim freiwilligen Verdunsten der durch die Behandlung einer stark ammoniakalischen Lsg. von  $CoSO_4$  mit salpeterigen Gasen erhaltenen braungelben Flüss. in braungelben, wahrscheinlich orthorhombischen Tafeln zurück. Wösl. in kaltem, ziemlich in heissem  $H_2O$ . Die rothe Lsg. des Salzes in konz.  $H_2SO_4$  entlässt erst beim Verdünnen mit  $H_2O$   $NO$ .  $SO_2$  bildet erst beim Kochen unter Gasentwicklung Ammoniumkobaltsulfat,  $HCl$  Chloropurpureochlorid,  $NH_3$  theils Roseo-, theils Luteokobaltsulfat (Gibbs und Genth); mit  $KJ$  entstehen braungelbe Nadeln des Jodosulfats  $[NO_2Co(NH_3)_5]_2SO_4J_2$ , durch Jodjodkalium rubinrothe, durch heisses  $H_2O$  zersetzliche Kryst. des Perjodids  $[NO_2Co(NH_3)_5]_2[SO_4J_4]$  (? Gibbs).

**Xanthokobaltnitrat**  $[NO_2Co(NH_3)_5](NO_3)_2$  entsteht analog dem Sulfate aus  $Co(NO_3)_2$ , aber auch in derselben Weise aus den ammoniakalischen Lsgn. der Chloride, Nitrate, Sulfate der Pentamin-, Purpureo- und Roseoreihe (Gibbs und Genth). Braun empfiehlt alkoholisches  $NH_3$  und  $Co(NO_3)_2$  zu verwenden. Die hellorangefarbig gewordene Flüss. scheidet die Verbindung in braungelben, dichroitischen Pyramiden aus von den typischen Eigenschaften der Xanthosalze. MG. ber. 314, gef. 228 (Petersen l. c.).

**Xanthokobaltchloronitrat**, Flavokobaltnitrat  $[NO_2Co(NH_3)_5]NO_3 \cdot Cl$  kryst. aus der Lsg. gleicher MG. von Xanthochlorid und -nitrat oder aus einer mit  $KNO_3$  versetzten heissen Chloropurpureochloridlsg. beim Erkalten in weinrothen Prismen. Gibt die typischen Reaktionen der Xanthosalze (Gibbs).

**Golddoppelsalz**  $[NO_2Co(NH_3)_5]NO_3 \cdot Cl \cdot AuCl_3$ , weingelbe Prismen (Gibbs).

**Platindoppelsalz**  $[NO_2Co(NH_3)_5]NO_3 \cdot Cl_2PtCl_4$ , weingelbe Nadeln (Gibbs).

**Doppelverbindung (?) von Xanthokobaltnitrat und Chloropurpureochlorid**  $[\text{ClCo}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 \cdot [\text{NO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_2$  kryst. nach Gibbs aus den Lsgn. der Komponenten in anscheinend homogenen, tieforangerothern Formen.

$\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{Cl}(\text{NO}_2)_5$  (? Krok. Acta Univ. Lund 1870).

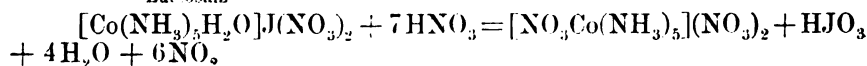
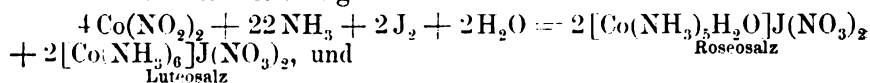
**Xanthokobaltbromnitrat**  $[\text{NO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{NO}_3 \cdot \text{Br}$ , weingelbe Krystalle, ähnlich wie das Chlornitrat aus Xanthokobaltbromid und -nitrat erhalten (Gibbs).

**Xanthokobaltnitrit**  $[\text{NO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , feine, dunkelweinrothe Kryst., entsteht beim Kochen von Roseosulfat mit  $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$  oder gleichzeitig mit dem Silbersalze  $[\text{NO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_2)_2 \cdot \text{AgNO}_2$  beim Kochen einer Lsg. von Chloropurpureochlorid mit  $\text{AgNO}_2$  (Gibbs).

**Xanthokobaltdiaminkobaltnitrit**  $[\text{NO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5] \cdot [\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_2 = \text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$ , isomer mit Triaminkobaltnitrit, entsteht durch Einwirkung von Xanthokobaltnitrat auf das Erdmann'sche Salz als tieforangerother, aus heissem  $\text{H}_2\text{O}$  umkrystallisirbarer Niederschlag (Gibbs).

**Xanthokobaltoxalat**  $[\text{NO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{C}_2\text{O}_4$ , körnig-kryst. Niederschlag, dient wegen seiner Unlöslichkeit zum Nachweise und Reindarstellung der Xanthokobaltverbindungen. Die späteren Angaben von Gibbs und Genth bezüglich eines Gehaltes von  $5\text{H}_2\text{O}$  sind unrichtig (Gibbs).

**Pentaminnitratopurpureonitrat**  $[\text{NO}_3\text{Co}(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_2$  wurde von Frémy (A. ch. [3] 35. 296) entdeckt und später ausführlich von Gibbs und Genth (Sill. [2] 23. 249) als  $\text{H}_2\text{O}$ -freies Roseokobaltnitrat beschrieben. Wurde später wegen seiner Analogie mit dem Chloropurpureochlorid von Gibbs als Purpureosalz aufgefasst, jedoch nur auf Grund von Beobachtungen, die an Salzen gemacht wurden, welche — weil in der Hitze dargestellt — in Wirklichkeit doch Roseosalze waren. Den exakten experimentellen Nachweis für den Purpureocharakter dieser Verbindung sowie einer Reihe daraus dargestellter Pentaminnitratopurpureokobaltsalze hat Jörgensen (J. pr. [2] 23. 227) erbracht. Er löst zur Darstellung des Nitratonitrats 20 g Kobaltokarbonat in der eben zureichenden Menge  $\text{HNO}_3$ , bringt auf 100 ccm, fügt 200 ccm starkes  $\text{NH}_3$  hinzu, erh. zum schwachen Sieden, trägt für je 1 AG. Co, 1 AG. fein gepulvertes J ein und filtr. nach halbstündigem Erwärmen von dem im Wesentlichen aus Luteokobaltjodidnitrat  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{J}(\text{NO}_3)_2$  bestehenden Niederschlage ab. Das rothe Filtr. enthält fast kein Luteosalz. Es wird mit dem ammoniakalischen, durch Zusatz von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  von gelöstem Luteosalz befreiten Waschwasser des Luteosalzes vereinigt, mit rother  $\text{HNO}_3$  versetzt, bis ein Niederschlag von Pentaminroseonitrat entsteht, noch überdies mit der Hälfte  $\text{HNO}_3$  versetzt und 3 Stunden auf dem Wasserbade erh. Hierbei wird fast alles in der Flüss. vorhandene Co als Nitratonitrat abgeschieden, während alles J als Jodsäure gelöst bleibt. Der Prozess verläuft ziemlich annähernd nach der Gleichung:



(vergl. Blomstrand, J. pr. [2] 3. 206; Gibbs, Krok).

Die octaëdrischen, tetragonalen Kryst. (krystallogr. Daten siehe Dana bei Gibbs und Genth) sind intensiv roth mit einer violetten Nuance, dichroitisch, lösl. in 273 Thln.  $H_2O$  von  $16^\circ$ . Sie verpuffen beim Erh. unter Bildung brauner Dämpfe und Hinterlassung von schwarzem Oxyd. Beim Kochen mit  $H_2O$  zersetzt sich die Verbindung rasch unter Bildung von Kobalthydroxyd, Ammoniumnitrat und Luteonitrat. Durch heisses wässeriges  $NH_3$  und darauffolgenden Zusatz von  $HNO_3$  wird es als Pentaminkobaltroseonitrat gefällt. Dieselbe Umwandlung erfolgt rasch durch heisses, mit wenig  $HNO_3$  angesäuertes  $H_2O$  sowohl beim Nitratonitrat als auch bei anderen Nitrato- und Nitrato-purpureosalzen der Pentaminreihe. Aus der kalt bereiteten wässerigen Lsg. fallen  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $HBr$ , festes  $KJ$ : Nitratonitrat, -chlorid, -bromid, -jodid, sämmtlich als undeutlich kryst. Niederschläge,  $H_2PtCl_6$  liefert  $[NO_3Co(NH_3)_5]PtCl_6$  in Form zinnoberrother, mikroskopischer, unregelmässig ausgebildeter, häufig keulenförmiger Prismen,  $H_2PtBr_6$  millimeterlange, zinnoberrothe Nadeln von  $[NO_3Co(NH_3)_5]PtBr_6$ ,  $Na_2HgCl_4$  erst nach einigem Stehen und Schütteln eine Gemenge mikroskopischer, scharlachrother, dickerer, schief abgeschnittener Prismen und dünner, blassrother Nadeln. Natriumdithionat fällt sofort seidenglänzendes, rothes Nitrato-dithionat,  $K_2CrO_4$  ockergelbes bis ziegelrothes Nitratochromat als kryst. dichten Niederschlag,  $K_2Cr_2O_7$  orangefarbiges Nitrato-dichromat, Natriumpikrat, rothgelbe, flache, schief abgeschnittene Nadeln von Nitrato-pikrat. Keine Fällungen bewirken: verd.  $H_2SO_4$ ,  $KAuCl_4$ ,  $H_2SiF_6$ ,  $K_3Fe(CN)_6$ ,  $HgCl_2$ ,  $Na_4P_2O_7$ ,  $Na_2HPO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $(NH_4)_2C_2O_4$ .  $K_4Fe(CN)_6$  verhält sich gegen Nitratonitrat so wie gegen das Pentaminchloropurpureochlorid. Jörgensen hat nachstehende Salze aus der Reihe der Pentaminnitrato-purpureoverbindungen analysirt und genauer beschrieben:

**Basisches Nitrat**  $[Co_2(NH_3)_{10}(OH)_2](NO_3)_4 + 5H_2O$  (?) entsteht nach Gibbs beim langsamen Verdunsten einer mit viel Ammoniumnitrat versetzten Lsg. von Nitratonitrat in purpurrothen, schuppigen Krystallen. Ein anderes basisches Salz, nach Künzel (J. pr. 72. 209)  $[Co_2(NH_3)_{10}OH](NO_3)_5$  (?), beim Vermischen einer braun gewordenen Lsg. von Kobaltonitrat in  $NH_3$  und Ammoniumnitrat als gelber kryst. Niederschlag.

**Pentaminnitrato-purpureokobaltchlorid**  $[NO_3Co(NH_3)_5]Cl_2$  entsteht beim Einfließenlassen einer auf dem Filter unter zeitweiligem Zusatz eines Tropfens verd.  $H_2SO_4$  mittelst  $H_2O$  von  $30^\circ$  bereiteten Lsg. des Nitratonitrats in überschüssige, eiskalte  $HCl$  als fein kryst. Niederschlag von etwas blässerer Farbe als das Nitrat, der mit  $HCl$  und dann vollends mit Alk. ausgewaschen wird. Verwandelt sich in warmer,  $HCl$  enthaltender wässriger Lsg. bald in Chloropurpureochlorid. Zeigt in wässriger Lsg. dieselben Reaktionen wie das Nitratonitrat, jedoch seiner grösseren Löslichkeit entsprechend kräftiger, ausserdem noch nachstehende Fällungen, welche beim Nitrat wegen der zu grossen Verdünnung seiner kalten Lsgn. ausbleiben: mit Ammoniumoxalat rothe, mehrere Millimeter lange Nadeln, unvollständig; mit  $H_2SiF_6$  bei kurzem Stehen spärlich, mit  $ZnSiF_6$  etwas reichlicher violettrothe, millimeterlange Prismen, mit Kaliumperjodid lange, metallgrün glänzende Nadeln eines Superjodids. Durch feuchtes  $Ag_2O$  entsteht in der Kälte Pentaminroseonitrat und -hydroxyd, hingegen Nitratokarbonat durch Einwirkung von  $Ag_2CO_3$ .

**Quecksilberchloridverbindung des Nitratochlorids**  $[NO_3Co(NH_3)_5]Cl_2$ .  $HgCl_2$  entsteht beim Versetzen einer Lsg. des Nitratochlorids mit  $Na_2HgCl_4$ .

nebst überschüssigem NaCl oder  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nach einigem Stehen und Rühren als scharlachrother kryst. Niederschlag, der beim Schütteln mit halbverd. HCl in  $\text{HgCl}_2$  und Nitratochlorid zerlegt wird. Aus verdünnteren Lsgn. wird durch  $\frac{1}{4}$  normale Lsg. von  $\text{NaHgCl}_3$  eine zweite Hg-Verbindung in blassrosenrothen Nadeln gefällt, welche schon nach kurzem Stehen sich in das scharlachrothe Salz umwandelt.

**Platinchloridverbindung des Nitratochlorids**  $[\text{NO}_3\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{PtCl}_6$  wird aus den kaltbereiteten Lsgn. des Nitratonitrats oder Nitratochlorids durch Fällung mit  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  dargestellt. Verhalten gegen halbverd. HCl ähnlich wie bei der vorhergehenden Verbindung.

**Pentaminnitratopurpureokobaltbromid**  $[\text{NO}_3\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$ . Darstellung analog der des Nitratochlorids, dem es in allen Stücken gleicht. Farbe etwas violetter.

**Pentaminnitratopurpureokobaltsulfat**  $[\text{NO}_3\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . 3 g Nitratochlorid werden mit 50 ccm 17%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und mit 100 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  übergossen und die so erhaltene Lsg. mit 70 ccm 90%igem Alk. versetzt. Die sich ausscheidenden nadeligen Krystalle werden mit verd. Alk. gewaschen. Kann in gleicher Weise aus dem Nitrate gewonnen werden. Das lufttrockene Salz verliert bei  $100^\circ$  nur Spuren von  $\text{H}_2\text{O}$ , bei 135 bis  $140^\circ$  innerhalb 24 Stunden alles. Löst sich in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  ziemlich schwierig.

**Pentaminnitratopurpureokobaltdithionat**  $[\text{NO}_3\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{S}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$  wird durch Fällung des Nitratonitrats oder -chlorids mit  $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6$  in rothen, seideglänzenden, schief abgeschnittenen, flachen Nadeln, welche häufig zu einem X zusammengewachsen sind, erhalten. Ist in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  sehr schwer, in heissem leichter lösl., geht aber in der warmen Lsg. theilweise in das Roseosalz über. Da die Hälfte des Krystallwassers neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  relativ leicht, die andere Hälfte schwer abgegeben wird, ist obige Formel vielleicht besser zu verdoppeln.

**Pentaminnitratopurpureokobaltkarbonat**  $[\text{NO}_3\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  scheidet sich nach mehrstündigem Durchleiten von Luft aus einer konz. Lsg. von  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  in stark ammoniakalischem Ammoniumkarbonat in Kryst. aus (Vortmann, B. 1889. 2649).

**Pentaminnitratopurpureokobaltchromat**  $[\text{NO}_3\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{CrO}_4$  wird durch  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  aus einer kalten Lsg. des Nitratonitrats fast vollständig gefällt. Ockergelb oder ziegelroth, unter dem Mikroskope gezahnte Aggregate anscheinender Octaëder. Zersetzt sich beim Erhitzen nicht sehr heftig unter Feuererscheinung und Funkensprühen und Hinterlassung eines schwarzen Pulvers. Das von Gibbs (Proc. Am. Acad. 10. 35) als  $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}]\text{O}(\text{CrO}_4)_2$  beschriebene Salz war nach Jörgensen ein Gemenge wahrscheinlich von Nitrat- und Roseochromat.

**Pentaminnitratopurpureokobaltdichromat**  $[\text{NO}_3\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wie die vorhergehende Verbindung jedoch mittelst  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  erhalten, orangefarbige, farrenkrautähnliche Krystallaggregate. Das lufttrockene Salz verliert sein  $\text{H}_2\text{O}$  neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Zersetzt sich über der Lampe erh., mit heftigerer Feuererscheinung als das Chromat und hinterlässt einen sehr voluminösen, moosähnlichen, blaugrünen Rückstand.

**Pentaminnitratopurpureokobaltoxalat**  $[\text{NO}_3\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{C}_2\text{O}_4$  fällt beim Stehen einer Lsg. von Nitratochlorid nach Zusatz von Ammoniumoxalat in rothen Nadeln heraus.

**Pentaminnitratkobaltdiaminkobaltnitrit**  $[\text{NO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5] \cdot [\text{NO}_2)_4\text{Co}(\text{NH}_3)_2]$  wird aus 40° warmer Lsg. von Erdmann's Salz  $\text{K}(\text{NO}_2)_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2]$  durch kalt bereitete Lsg. des Nitratonitrats nicht ganz vollständig orange-roth gefällt. Unter dem Mikroskope rhomboidale Blätter mit stark hervortretender Diagonale, häufig geradwinkelige Kreuze, welche durch Zusammenwachsen octaëdrischer Formen entstehen. Scheidet mit einer Lsg. von  $(\text{NH}_4)\text{Cl}$  geschüttelt über 90% der theoretischen Menge Nitratochlorid, mit Ammoniumnitrat Nitratonitrat aus. Gibbs' Angabe (Proc. Am. Acad. 11. 8) über die Zusammensetzung des Salzes beruht nach Jörgensen auf einem Rechenfehler.

Der Niederschlag, welchen eine Lsg. des Nitratonitrats mit Natriumkobaltnitrit  $\text{Na}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  liefert und die daneben entstehende löslichere Verbindung nach Gibbs  $3[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{NO}_2)_2] \cdot 2[\text{Co}_2(\text{NO}_2)_{12}]$  und  $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_2)_6] \cdot [\text{Co}_2(\text{NO}_2)_6]$  bedürfen erneuter Untersuchung.

Die **Pentaminroseokobaltverbindungen** vom Typus  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]\text{X}_3$ .

oder  $\begin{array}{c} \text{X} - \text{OH}_2 \\ \text{X} - \text{NH}_3 \end{array} \text{Co} - (\text{NH}_3)_4 - \text{X}$  von Frémy zuerst als Roseokobaltsalze bezeichnet, unterscheiden sich von den Pentaminpurpureokobaltsalzen dadurch, dass sie nicht wie diese ein Drittel der elektronegativen Radikale fester gebunden enthalten und ausserdem durch den Mehrgehalt von 1 Mol. Konstitutionswasser, nach Jörgensen (J. pr. [2]

31. 49)  $-\text{OH}_2-$ , welches sie nicht verlieren können, ohne gleichzeitig in Purpureosalze überzugehen. Zur Zeit Frémy's haben die Mittel gefehlt, die Verbindungen der Purpureo- und der Roseoreihe scharf aus einander zu halten. Daher gehören viele von ihm als Roseosalze beschriebene Verbindungen verschiedenen Reihen an: sein Roseochlorid ist Purpureochlorid, sein Roseonitrat ist Nitratopurpureonitrat und nur seine Roseosulfate gehören wirklich der Roseoreihe an. Der  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt der Roseosalze wurde wohl von Gibbs und Genth (Researches u. s. w. Washington 1856) erkannt, welche das Chlorid, Nitrat, Oxalat, Kobaltcyanid und Ferricyanid der Roseoreihe dargestellt haben, jedoch von ihnen und einigen nachfolgenden Forschern nicht als konstitutiv betrachtet, so dass die Roseosalze als Krystallwasserverbindungen der Purpureosalze angesehen wurden, bis Rose nachwies, dass den korrespondirenden Gliedern beider Reihen eine verschiedene Löslichkeit zukomme. Der eigentliche Grund der chemischen Verschiedenheit der Purpureo- und Roseoverbindungen wurde aber auch nach Rose weder von Braun, noch von Krok, noch von Gibbs gefunden.

Die Roseosalze sind ziegel- bis kirschroth, dichroitisch, meist gut kryst., in  $\text{H}_2\text{O}$  bis auf wenige Ausnahmen bei Weitem löslicher als die Purpureosalze. Schwach angesäuertes  $\text{H}_2\text{O}$  löst sie in der Wärme unzersetzt. Durch Erhitzen mit starken Säuren, oder auch für sich auf 100° werden sie meist in Purpureosalze umgewandelt. Ihre neutralen oder mit Alkali versetzten wässrigen Lsgn. entwickeln beim Kochen  $\text{NH}_3$  und scheiden Kobaltdihydroxyduloxyd aus. Ueber 100° trocken erh., liefern sie  $\text{NH}_3$  und Kobaltosalz. Sie schmecken nicht metallisch, sondern rein salzig. Charakteristisch für die Roseosalze ist die blassrothe Fällung mit Natriumpyrophosphat, welche sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels löst, um nach kurzer Zeit besonders beim Reiben mit einem

Glasstabe als Natriumpentaminroseokobaltpyrophosphat in blassrothen, hexagonalen Tafeln wieder herauszufallen. Mit Platinchlorid entstehen nur in konz. Lsgn., in verdünnteren erst auf Zusatz von Alk. Fällungen. Ferrocyanalkium fällt aus Roseosalzsgn. einen zimmtbraunen, bald chocoladefarbig werdenden Niederschlag, Ferricyanalkium rothe, schief abgeschnittene Prismen, Kobalticyanalkium ein kirschrothes, kryst. Präcipitat. Von einzelnen Roseosalzen existiren drei Modifikationen, welche sich durch ihre Farbe (roth oder gelb) und Löslichkeit ( $\alpha$  und  $\beta$ ) unterscheiden. Die gelbe Modifikation wird als  $\gamma$ -Form bezeichnet.

**Pentaminroseokobalhydrat** wird durch Einwirkung von  $\text{Ag}_2\text{O}$  auf Chloropurpureochlorid bei Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$  in Form einer tiefrothen, stark alkalisch reagirenden Flüss. erhalten, welche mit  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und anderen Säuren neutralisirt ausschliesslich die typischen Reaktionen der Roseosalze liefert (Jörgensen, J. pr. [2] 18. 220.)

**Rothes oder  $\alpha$ -Pentaminroseokobaltchlorid**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]\text{Cl}_3$ . Eine an der Luft oxydirte ammoniakalische Lsg. von  $\text{CoCl}_2$  wird bei guter Kühlung allmählich mittelst starker  $\text{HCl}$  gefällt und der Niederschlag mit konz., kalter  $\text{HCl}$ , dann mit Alk. gewaschen (Gibbs und Genth, vergl. auch Mills, Phil. Mag. [4] 35. 245). Nach Geuther (Lehrb., Jena 1870. 442) und Rose (Untersuch. über ammoniak. Kobaltverb., Heidelberg 1871) kann man das Salz bequem aus Chloropurpureochlorid erhalten. Dieses wird mit heisser 5%iger  $\text{NH}_3$ -Lsg. geschüttelt und die nach dem Filtriren erhaltene kaltgewordene Lsg. tropfenweise in ein gleiches Vol. konz.  $\text{HCl}$  einfliessen gelassen. Reinigung des herausgefallenen Chlorids wie oben. Krok erhielt das Salz durch Einleiten von  $\text{Cl}$  in eine Lsg. von Roseojodsulfat und Füllen mit  $\text{HCl}$  (Acta Univ. Lund 1870), Gibbs aus dem Roseosulfat durch  $\text{BaCl}_2$ . Jörgensen, (J. pr. [2] 31. 54) erhielt es ganz so wie das Nitrat (siehe weiter unten) nur mit konz.  $\text{HCl}$  statt  $\text{HNO}_3$ . Nach demselben entsteht es auch bei längerer Digestion von Purpureochlorid mit verd.  $\text{HCl}$  (J. p. [2] 18. 209). Ziegelrothes, undeutlich kryst., dichroitische Pulver, verliert bei  $100^\circ$  sein  $\text{H}_2\text{O}$  (Rose) und geht dadurch in Purpureochlorid über (Jörgensen). Auch in seinen kalten wässerigen Lsgn. erfährt es allmählich dieselbe Umwandlung, rascher beim Kochen mit  $\text{HCl}$ , weniger vollständig bei Gegenwart von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Bei  $10,1^\circ$  löst sich 1 Thl. des Salzes in 4,8 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ ; in 1 l rauchender kalter  $\text{HCl}$  löst sich nur 1 g, in 20%iger etwas mehr mit rein rother, nicht violetter Farbe (Rose). Beim Erhitzen im Vakuum zersetzt es sich nach:  $3[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]\text{Cl}_3 = 3\text{CoCl}_2 + 3\text{NH}_4\text{Cl} + 11\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{N}$  (Rose). Gegen  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , Ferro-, Ferri-, Kobalti-, Chromicyanalkium,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , Natriumquecksilberchlorid, ein Gemisch von  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  verhält es sich so wie das Nitrat (siehe weiter unten), gegen viele andere Reagentien aber verschieden. So treten durch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und durch  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  keine Fällungen, durch  $\text{HAuCl}_4$  eine Ausscheidung von hexagonalen Tafeln ein. Auch gegen  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{Na}_3\text{PtBr}_6$  und  $\text{HgCl}_2$  ist das Verhalten ein von dem des Roseonitrats verschiedenes (siehe weiter unten). MG. nach Petersen (bei Jörgensen, J. pr. [2] 41. 435; O. 10. 581) der oben gegebenen Formel entsprechend ber. 226, gef. 247.

**Quecksilberdoppelsalze:** a)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]\text{Cl}_3 \cdot \text{HgCl}_2$  entsteht durch Fällung einer stark salzsauren Lsg. von Roseochlorid mit  $\text{HgCl}_2$  als

glänzender, hochrother, kryst. Niederschlag. Liefert beim Umkryst. aus heissem, mit HCl versetztem  $H_2O$  das Salz b.

b)  $[Co(NH_3)_5OH_2]Cl_3 \cdot 3HgCl_2 + H_2O$  (Jörgensen) entsteht ausser in angegebener Weise auch aus Roseochlorid oder -sulfat durch Fällung mit Natriumquecksilberchlorid (Gibbs), sowie beim freiwilligen Verdunsten der rothen Flüss., welche man bei raschem Mischen der heissen, salzsauren Lsg. vom Roseochlorid mit einer Lsg. von  $HgCl_2$  erhält (Carstanjen, De connubiis u. s. w., Berlin 1861). Seideglänzende, violettrothe Prismen.

c)  $Co(NH_3)_5Cl_3 \cdot 3HgCl_2 + 6H_2O$  wurde von Carstanjen durch Verdunsten der Mutterlauge von b) und öfteres Umkryst. in rothen glasbis diamantglänzenden, rektangulären Nadeln gewonnen.

**Platindoppelsalze:** a)  $[Co(NH_3)_5OH_2]_2 \cdot (PtCl_6)_3 + 6H_2O$  entsteht beim Zutropfen einer 7,4%igen Lsg. von Roseochlorid zur theoretischen Menge einer 12%igen Lsg. von  $Na_2PtCl_6$  in Form quadratischer oder achtseitiger dünner Tafeln, welche sich im Verlaufe einer Stunde innerhalb der Flüss. in kurze, hexagonale, glänzende, rothbraune Prismen umwandeln. In der hexagonalen Form ist es identisch mit jener chamoisfarbigen Ausscheidung, welche auf Zusatz von  $H_2PtCl_6$  zu einer nicht zu konz. Lsg. des Roseochlorids und Zumischen von Alk. entsteht. Wird mit Alk. nur vorsichtig überschichtet, so scheidet sich in Form fast weisser, seideglänzender Blättchen das quadratische Salz an der Trennungsfläche des Alk. und der wässerigen Flüss. aus. Verliert bei  $100^\circ$  5 Mol.  $H_2O$ . In  $H_2O$ , namentlich beim Erwärmen, unschwer lösl., liefert es in wässriger Lsg. auf Zusatz von  $MgSO_4$  sofort eine Ausscheidung hexagonaler Tafeln des Roseokobaltplatinchloridsulfats (siehe unten) (Jörgensen, J. pr. [2] 31. 55; vergl. Gibbs und Genth, Gibbs, Proc. Am. Acad. 11. 17 und Braun).

b)  $\frac{1}{2}[Co(NH_3)_5OH_2]Cl_3 \cdot (PtCl_6)_2 + H_2O$  entsteht auf Zusatz einer 20- bis 30%igen Lsg. von  $H_2PtCl_6$  zu einer konz. Lsg. von Roseokobaltchlorid in Form kurzer, wohlausgebildeter Prismen. Verliert bei  $100^\circ$  leicht alles  $H_2O$  und verwandelt sich dabei in chokoladebraunes Purpleoplatinchlorid. Zerfällt mit nicht zu viel  $H_2O$  übergossen in sich lösendes Roseochlorid und hexagonales Platinsalz a, wobei das quadratische Platinsalz intermediär zu entstehen scheint (Jörgensen, J. pr. [2] 31. 57).

c)  $\frac{1}{2}[Co(NH_3)_5OH_2]Cl_3 \cdot \frac{1}{2}PtCl_6 + 2H_2O$  wird aus verd. Lsg. von Roseochlorid auf Zusatz von HCl,  $H_2PtCl_6$  und Alk. in geringer Menge als ziegelrothes, glänzendes Krystallpulver — kurze, schief abgeschnittene Säulen oder rhombische Tafeln — ausgeschieden. Wird von  $H_2O$  zersetzt wie Platinsalz b (Jörgensen, J. pr. [2] 31. 59). Bezüglich des von Gibbs beschriebenen Salzes  $Co_2(NH_3)_{10}Cl_2 \cdot PtCl_6 + 5H_2O$  und  $Co_2(NH_3)_{10}Cl_2 \cdot 2PtCl_6 + 12H_2O$  siehe bei Jörgensen.

**Roseokobaltgoldchlorid**  $[Co(NH_3)_5OH_2]Cl_2 \cdot AuCl_4$  wird durch Natriumgoldchlorid aus einer Roseochloridlsg. als orangerothes, kryst. Salz gefällt. In kaltem  $H_2O$  ziemlich lösl.

**Gelbes Pentaminroseokobaltchlorid** ( $\gamma$ -Modifikation), isomer mit dem rothen Chlorid, entsteht aus dem gelben Roseosulfat durch  $BaCl_2$  (Gibbs) oder aus Oxykobaltaminchlorid neben Anhydroxykobaltaminchlorid durch HCl oder aus dem durch Erhitzen von Oxykobaltaminnitrat auf  $110^\circ$  erhaltenen Produkten durch Einwirkung von HCl (Vortmann, M. 1885).



404). Liefert ein gelbes Platin- und Golddoppelsalz und geht durch Erhitzen mit HCl nicht in Purpureochlorid über.

**Pentaminroseokobaltbromid**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]\text{Br}_3$ , aus Roseokarbonat und HBr (? Claudet) oder aus Bromopurpureobromid durch Erhitzen mit  $\text{H}_2\text{O}$  bei Gegenwart von wenig HBr (Jörgensen, J. pr. [2] 19. 49) oder wie das Nitrat nur mit konz. HBr statt  $\text{HNO}_3$  erhalten (Jörgensen, J. pr. [2] 31. 62). Beim Versetzen einer konz. Roseonitratlsg. mit verd. HBr wird es als hochrother Niederschlag mikroskopischer Octaeder, aus verd. Nitratlsg. allmählich als diamantglänzende, rhombische Tafeln abgeschieden. Zeigt neben den typischen Roseosalzreaktionen folgendes eigenthümliche Verhalten: mit  $\text{HAuCl}_4$  entsteht ein metallglänzender, brauner Niederschlag nicht dichroitischer, hexagonaler Tafeln; mit einer Mischung von  $\text{HAuCl}_4$  und  $\text{MgSO}_4$  sofort dunkelbrauner, metallglänzender Niederschlag stark dichroitischer, rektangulärer Tafeln (|| dunkelblauviolett, + hellolivengelb bis farblos); mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hochrothes, kryst. Bromidsulfat (Jörgensen, J. pr. [2] 31. 62). Petersen (Jörgensen, J. pr. [2] 41. 435) fand nach der kryoskopischen Methode MG. obiger Formel entsprechend.

**Platinbromidverbindungen** a)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]\text{Br} \cdot \text{PtBr}_6 + \text{H}_2\text{O}$  fällt aus 4%iger Roseobromidlsg. durch 6%ige Lsg. von  $\text{Na}_2\text{PtBr}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in Form dunkelrother hexagonaler, nicht gut ausgebildeter Prismen, auffallend dem kryst.  $\text{CrO}_3$  ähnlich. Löst sich in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , ohne dabei zersetzt zu werden, verliert bei  $100^\circ$  alles  $\text{H}_2\text{O}$  und geht dabei in Purpureoplatinbromid über.

b)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]_2 3\text{PtBr}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht nicht direkt aus Roseobromid, auch nicht durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}$  auf a, sondern nur durch Fällung einer 4%igen Lsg. des Roseochlorids mit der berechneten Menge 8%iger Lsg. von  $\text{H}_2\text{PtBr}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in kupferglänzenden, mikroskopischen, quadratischen oder achteitigen Tafeln. Verliert bei  $100^\circ$  4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Jörgensen, J. pr. [2] 31. 64).

**Pentaminroseokobaltjodid**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]\text{J}_3$  kann wie das Roseobromid dargestellt werden nur mit Anwendung konz. HJ. Oder man neutralisirt das Pentaminroseokobalthydrat oder -karbonat in so verd. Lsg. mit verd. HJ, dass das Jodid noch nicht herausfällt, filtr. vom etwa ausgeschiedenen  $\text{AgJ}$  ab und fällt mit konz. HJ. Dunkelrother Niederschlag kleiner, diamantglänzender Octaëder oder sechsseitiger Tafeln. Zeigt bei gewöhnlicher T. auch in Berührung mit starker HJ keine Neigung, in Purpureosalz überzugehen. In  $\text{H}_2\text{O}$  schwerer lösl. als das Bromid. Verhält sich gegen HBr, KJ, Ferrieyankalium,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  wie das Nitrat. Verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fällt das schon von Krok (Lund's Univ. Arsskr. 7) und Gibbs (Proc. Am. Ac. 11. 13) beschriebene Jodidsulfat  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]\text{J} \cdot \text{SO}_4$ ;  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  fällt einen rothgelben, sehr fein vertheilten, aus mikroskopischen Octaëdern und sechsseitigen Tafeln bestehenden, jodhaltigen Niederschlag;  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  gibt eine braune, sich bald unter Ausscheidung von Platinjodid zersetzende Lsg.;  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gemischt, erzeugt einen metallglänzenden, rothbraunen Niederschlag mikroskopischer sechsseitiger Tafeln, verd. Goldchlorid- mit überschüssiger Jodidlsg. Braunfärbung der Flüss. und gleichzeitig Abscheidung eines seideglänzenden, schmutziggelben, aus mikroskopischen Würfeln oder quadratischen Tafeln bestehenden Niederschlags; eine Mischung von  $\text{AuCl}_3$  und verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$

bewirkt die Abscheidung kleiner, schwarzer, rektangulärer, völlig undurchsichtiger Nadeln (Jørgensen, J. pr. [2] 31. 66).

**Pentaminroseokobaltsulfit**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2](\text{SO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}$  entsteht aus Pentaminroseokobalttrinitriumsulfit durch Lösen in  $\text{NH}_3$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  und Fällern mit Alk. oder durch Auflösen gleicher Gewichtsteile Pentaminroseokobaltchlorids und sauren schwefeligen Ammoniums in verd.  $\text{NH}_3$  und Fällern mit Alk. (Vortmann und Magdeburg, B. 22. 2636). Ein gleich zusammengesetztes Roseo-(?)Sulfit hat Gibbs erhalten: Purpureochlorid wird mit einer Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  gekocht und die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle aus einer Lsg. von Ammoniumkarbonat umkryst. Braungelbe Krystallkörner, in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  schwer, in heissem unter Zersetzung lösl.

**Pentaminroseokobalttrinitriumsulfit**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2](\text{SO}_3\text{Na})_3$  entsteht, wenn eine ammoniakalische Lsg. von Roseokobaltchlorid mit  $\text{NaHSO}_3$ -Lsg. gemengt und mit Alk. gefällt wird, als hellbrauner, kryst. Niederschlag (Vortmann und Magdeburg, B. 22. 2635).

**Pentaminroseokobaltkobaltisulfit**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2](\text{SO}_3)_3\text{Co} + 3\text{H}_2\text{O}$ , dessen Roseocharakter zweifelhaft ist, entsteht als bräunlichgelber, pulveriger Niederschlag durch Zusatz von wässriger  $\text{SO}_2$  zu länger gestandener salmiakhaltiger, ammoniakalischer Lsg. von  $\text{CoCl}_2$ . Ist wahrscheinlich identisch mit Künzel's schwefligsaurem Pentaminkobaltoxyd (Vortmann und Magdeburg, B. 22. 2635). Es entsteht auch durch Einleiten von  $\text{SO}_2$  in eine ammoniakalische Lsg. von Chloropurpureokobaltchlorid (Künzel) oder durch Auflösen von frischgefälltem Kobalthydroxyd in einer Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  (Geuther, A. 128. 157) oder durch Einwirkung von  $\text{SO}_2$  auf eine Lsg. von Künzel's Kobaltihexaminsulfit (siehe bei den Luteokobaltsalzen), in welches es sich beim Erwärmen mit  $\text{NH}_3$  wieder verwandelt (Künzel).

**Basisches Roseokobaltdithionat**  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}.\text{S}_2\text{O}_6.2\text{H}_2\text{O}$  entsteht, wenn 5 g Nitratopurpureokobaltnitrat mit 70 ccm verd.  $\text{NH}_3$  gekocht und zur erkalteten, filtr. Lsg. ca. 6 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in konz. Lsg. hinzugefügt werden. Davon werden 10 ccm weggenommen, mit einigen Tropfen Alk. versetzt und mit dem dadurch ausgeschiedenen kryst. Niederschlage zur Hauptflüss. zurückgegossen. Bei häufigem Umrühren scheidet sich die Verbindung im Verlaufe einer Stunde reichlich aus. Schön carmoisinrother Niederschlag rhomboidaler Tafeln oder monokliner Octaeder. Löst sich schwierig in  $\text{H}_2\text{O}$  mit violettrother, in ganz verd.  $\text{HCl}$  leicht mit der rothgelben Farbe des Roseochlorids; treibt aus Ammoniumsalzen  $\text{NH}_3$  aus. Verliert bei  $100^\circ$  2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , ohne seinen Roseosalzcharakter zu ändern. Ein ähnliches oder identisches Salz ist vielleicht der von Rammelsberg (P. A. 58. 296) als unterschwefelsaures Kobaltamin bezeichnete Körper  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}.\text{S}_2\text{O}_6$ , welcher durch Einwirkung von Luft auf eine ammoniakalische Lsg. von Kobaltdithionat neben einem grünen Niederschlage in violettrother Lsg. erhalten wird. Aus dieser scheidet er sich in rothen, rektangulären Säulen ab, welche sich an der Luft allmählich bräunen und mit  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_6$  und Kobalthydroxyd zerlegt werden.

**Neutrales Pentaminroseokobaltsulfat** scheint in drei Modifikationen zu existiren. Das schwer lösl.  $\alpha$ -Salz, welches von Frémy entdeckt, von Braun und von Gibbs und Genth nicht wieder erhalten werden konnte und neuerdings von Jørgensen (J. pr. [2] 31. 72) dargestellt

wurde, ist wie auch die lösl. von Braun sowie von Gibbs und Genth erhaltene lösl.  $\beta$ -Modifikation roth, die  $\gamma$ -Verbindung, von Gibbs und Genth beschrieben, orangegelb.

**$\alpha$ -Roseokobaltsulfat**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  wurde von Frémy durch freiwillige Verdunstung einer ammoniakalischen Lsg. des sauren Sulfats (siehe unten) mit im Ganzen nur 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , durch Gibbs und Genth durch Umkryst. des sauren Sulfats aus  $\text{H}_2\text{O}$  mit obigem  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalte, den auch Jörgensen vorfand, dargestellt. Jörgensen erhielt das  $\alpha$ -Sulfat ausserdem durch genaue Neutralisation von Roseokarbonat mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Verdunsten der Flüss. neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder Ausfällen der Verbindung mit Alk. und als Nebenprodukt bei der Darstellung des Sulfatopurpureokobaltsulfats. Rothe, quadratische Krystalle, bei  $27^\circ$  lösl. in 58 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  (Gibbs, Proc. Am. Ac. 11. 12), bei  $23^\circ$  in 72,4, bei  $20^\circ$  in 83,5, bei  $17,2^\circ$  in 94,6 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  (Jörgensen) Verliert bei  $99^\circ$  3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , ohne seinen chemischen Charakter zu ändern, bei ungefähr derselben T., jedoch im Luftstrome, 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , wobei es sich grösstentheils in Sulfatopurpureosulfat, zu einem sehr geringen Theile in Luteokobaltsulfat und andere Produkte umwandelt. Bei  $110^\circ$  hinterbleibt neben Sulfatopurpureosulfat ein in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. und in Alk. unlösl. blauvioletttes Doppelsalz von Luteokobaltsulfat mit Tetraminkobaltsulfat:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ , welches, obwohl an sich als Doppelverbindung einheitlich, auf mehrfache Art in seine Komponenten zerlegt werden kann. So z. B. durch eine Mischung von 1 Vol. konz.  $\text{HCl}$  und 0,5 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$ , welche das lufttrockene Salz momentan in ungelöst bleibendes Luteokobaltchlorid und eine blauviolette Lsg. von Chlortetraminchlorid zerlegt, welches letzteres sich beim Stehen des Filtr. allmählich ausscheidet. Näheres hierüber wie über die sonstigen Reaktionen des  $\alpha$ -Roseosulfats siehe bei Jörgensen. Nach Gibbs und Genth liefert das  $\alpha$ -Roseosulfat beim Erhitzen  $\text{NH}_3$ , Purpureo- und Luteosalz und ausserdem eine lauchgrüne, kryst. Substanz, wahrscheinlich Praseosalz. Durch  $\text{HNO}_3$  wird es in Xanthosulfat übergeführt.

**$\beta$ -Roseokobaltsulfat** wurde von Braun bei der Oxydation von ammoniakalischem  $\text{CoSO}_4$  an Stelle des  $\alpha$ -Salzes erhalten und aus seiner wässerigen Lsg. durch Alk. gefällt. Nach Gibbs (Proc. Am. Acad. 10. 1 und 11. 1) wird es dem trockenen Oxydationsprodukte, welches man bei langem Stehen der ammoniakalischen Lsg. von  $\text{CoSO}_4$  an der Luft erhält, durch wenig  $\text{H}_2\text{O}$  entzogen. Lösl. in 1 bis 2 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ . Jörgensen vermochte dieses Sulfat nicht in reiner Form zu gewinnen.

**$\gamma$ -Roseokobaltsulfat** ist in dem rohen Roseosulfat nach langem Stehen, namentlich wenn das  $\text{CoSO}_4$  etwas  $\text{CoCl}_2$  enthielt, vorhanden und wird durch Waschen mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  isolirt und durch Umkryst. aus schwach schwefelsäurehaltigem  $\text{H}_2\text{O}$  gereinigt. Gelbe, dem Luteosulfat gleichende Kryst., weniger lösl. als dieses.  $\text{KBr}$  fällt rothgelb,  $\text{KJ}$  orangegelb und kryst.,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  und  $\text{NaAuCl}_4$  gelbe Doppelsalze. Durch Umsetzung mit  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{BaCl}_2$  entstehen  $\gamma$ -Roseonitrat und  $\gamma$ -Roseochlorid, welche gleichfalls gelb sind.

Roseokobaltsulfate (?) mit im Ganzen 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  haben Braun (A. 138. 109) und Vortmann (B. 1877. 154, 1451) aus Fuskokobaltsulfat erhalten durch längere Digestion mit  $\text{NH}_3$ , Verdunsten der Flüss.

zum Syrup, Lösen in wenig  $\text{H}_2\text{O}$ , Füllen mit Alk. und Behandlung der Fällung mit  $\text{H}_2\text{O}$ , welches beim Verdunsten das  $\alpha$ -Sulfat auskrystallisiren lässt, und schliesslich Hinzufügen von Alk. zu der so gewonnenen Mutterlauge des  $\alpha$ -Salzes. Es scheidet sich dabei nach Vortmann in dunkelrothen, kleinen, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Nadeln aus.

**Saures Roseokobaltsulfat**, nach Jörgensen  $6\frac{1}{2}[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)](\text{SO}_4\text{H})_3 + [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (exsikkatortrocken), wird nach Frémy durch tropfenweisen Zusatz von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zur sehr stark sauren Reaktion zu der dunkelbraunen, oxydirten, ammoniakalischen Lsg. von  $\text{CoSO}_4$  sofort in Form kleiner, glänzender Prismen gefällt (A. ch. [3] 35. 298). Ebenso erhielt es Gentile (J. pr. 69. 137) in rhombischen, fast regulären Octaëdern. Gibbs und Genth scheinen, ohne es zu wissen, das saure Salz durch Umkryst. aus  $\text{H}_2\text{O}$  in das neutrale umgewandelt zu haben und Braun (A. 138. 111) erhielt nach der Vorschrift von Frémy mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  überhaupt keinen Niederschlag. Jörgensen bestätigt (J. pr. [2] 31. 69) im Wesentlichen die Angaben von Frémy und gibt eine genaue Vorschrift zur Darstellung der Verbindung, welche man nur dann unzersetzt isoliren kann, wenn man die letzten Reste der sauren Mutterlauge durch absoluten Alk. gewäscht. Kleine, mikroskopische, schlecht ausgebildete, rothgelbe Octaëder. Wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  sofort und vollständig und selbst durch 95%igen Alk. merklich in freie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und neutrales Sulfat zerlegt. Nach nur kurzem Stehen neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthält das Salz  $14\text{H}_2\text{O}$ .

**Kroks Roseokobaltchloridsulfat**, in analoger Weise wie das Bromidsulfat aus dem Jodidsulfat erhalten, war schon dem Aussehen nach nicht homogen. Die Existenz oder auch die Zugehörigkeit zur Roseoreihe des von Krok durch Einwirkung von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  auf eine Lsg. von Luteokobaltchloridsulfat erhaltenen Salzes  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]_2\text{Cl}.\text{SO}_4\text{H}.\text{SO}_4.[\text{SO}_4(\text{NH}_4)]_2$  ist fraglich. Durch  $\text{HgCl}_2$  soll daraus  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{ClSO}_4\text{HgCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  als ziegelrother Niederschlag entstehen.

**Roseokobaltbromidsulfat**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]\text{Br}.\text{SO}_4$ . 2 g Roseobromid, in 50 ccm kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, werden mit 10 ccm normaler  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt. Grobes Krystallpulver — Quadratocctaëder — von der gewöhnlichen Farbe der Roseosalze. Bleibt bei  $100^\circ$  völlig unverändert (Jörgensen, J. pr. [2] 31. 64). Krok erhielt es durch Einwirkung von Br auf das Jodidsulfat mit denselben Eigenschaften.

**Roseokobaltjodidsulfat**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]\text{J}.\text{SO}_4$  scheidet sich nach Krok aus dem Filtr. von der Darstellung der entsprechenden Luteo-Verbindung in lösl. quadratischen Octaëdern, nach Gibbs in denselben Formen beim Füllen einer Lsg. des  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Roseosulfats mit KJ aus. Liefert nach Gibbs mit  $\text{AgNO}_3$  Xanthosulfat (vergl. dagegen Krok).

**$\alpha$ -Roseokobaltsulfatgoldchlorid**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]\text{Cl}.\text{SO}_4.\text{AuCl}_3$  scheidet sich aus der Lsg. des  $\alpha$ -Roseochlorids auf Zusatz von  $\text{AuCl}_3$  und normaler  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als orangerother, grosskryst. Niederschlag aus (Jörgensen, J. pr. [2] 31. 82).

**$\beta$ -Roseokobaltsulfatgoldchlorid**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]\text{Cl}.\text{SO}_4.\text{AuCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$  wurde von Gibbs aus dem lösl. Roseosulfat durch  $\text{NaAuCl}_4$  als orangerother, kryst. Niederschlag, in  $\text{H}_2\text{O}$  wlösl., erhalten.

**$\gamma$ -Roseokobaltsulfatgoldchlorid** von derselben Zusammensetzung entsteht in ähnlicher Weise aus dem  $\gamma$ -Roseosulfat in gelben Nadeln (Gibbs).

**$\alpha$ -Roseokobaltsulfatplatinchlorid**  $\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]\text{SO}_4 \cdot \text{Cl}\}_2\text{PtCl}_6$  scheidet sich sofort nach Zusatz von wenig mehr als 2 MG.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  zu einer mittelst  $\text{H}_2\text{O}$  und etwas verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kalt bereiteten Lsg. von  $\alpha$ -Roseosulfat in glänzenden, rothgelben, in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  fast unlösl., sechsseitigen Tafeln aus (Jørgensen, J. pr. [2] 20. 121 und 31. 79).

**$\beta$ -Roseokobaltsulfatplatinchlorid**  $\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4 \cdot \text{Cl}\}_2\text{PtCl}_6$  (?) entsteht beim Fällen des  $\beta$ -Roseosulfats mit  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  (Gibbs) als rother, kryst., in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  sehr schwer lösl. Niederschlag.

**$\gamma$ -Roseokobaltsulfatplatinchlorid**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4 \cdot \text{Cl}]_2\text{PtCl}_6$  (?) ist ein selbst in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  kaum lösl. kryst. Niederschlag (Gibbs).

**Roseokobaltsulfatgoldbromid**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]\text{SO}_4 \cdot \text{Br} \cdot \text{AuBr}_3$ , metallglänzende, bronzebraune, stark dichroitische Nadeln (Jørgensen).

**$\alpha$ -Roseokobaltnitrat**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]\text{NO}_3$ . Nitratopurpureonitrat wird in warmem  $\text{NH}_3$  gelöst und die Lsg. unter Eiskühlung mit konz.  $\text{HNO}_3$  in grossem Ueberschusse gefällt (Gibbs, Proc. Am. Ac. 11. 2; Jørgensen, J. pr. [2] 31. 50). Der Niederschlag wird mit eiskalter  $\text{HNO}_3$  wiederholt dekantirend gewaschen, mit zweifach verd.  $\text{HNO}_3$  aufs Filter gebracht und mit Alk. säurefrei gewaschen. Entsteht auch nach Gibbs und Genth (Research. u. s. w. 1856) durch Fällung einer oxydirten ammoniakalischen Lsg. von  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  mit überschüssiger, eiskalter  $\text{HNO}_3$  oder auch beim blossen freiwilligen Verdunsten derselben, in diesem Falle neben Luteosalz, nach Krok aus Roseojodid-sulfat durch  $\text{HNO}_3$ , nach Gibbs aus  $\alpha$ -Roseochlorid und  $\text{AgNO}_3$  oder  $\alpha$ -Roseosulfat und  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Ziegelrothes, kryst. Pulver oder grössere, monokline (Gibbs und Genth) Prismen, aus konz., wässerigen Lsgn. durch verd.  $\text{HNO}_3$  gefällt, glänzende, quadratische Tafeln mit Prismen untermischt, aus verd. Lsg. durch  $\text{HNO}_3$  niedergeschlagen, in langen, häufig zu 4 oder 6 zusammengewachsenen Prismen (Jørgensen). Verliert schon bei  $100^\circ$  leicht alles  $\text{H}_2\text{O}$  und geht dadurch in Nitratopurpureonitrat über. Diese Umwandlung vollzieht sich langsam auch schon beim Aufbewahren und ist dann nach einem Jahre vollständig. Es löst sich bei  $15^\circ$  in etwa 20 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ . Wird durch verd.  $\text{HNO}_3$  aus der wässerigen Lsg. unvollständig und unverändert, durch verd.  $\text{HCl}$  gar nicht, durch überschüssige, konz. unvollständig als Roseochlorid gefällt; geht durch konz.  $\text{HCl}$  beim Kochen in Chloropurpureochlorid über. Verhalten gegen  $\text{HBr}$  ganz analog.  $\text{KJ}$  fällt Roseojodid,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in nicht zu grosser Menge Roseosulfat. Durch  $\text{KAuCl}_4$  werden lange, dünne, hellgelbe Nadeln (unvollständig), durch  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  ein ziegelrother, kryst. Niederschlag abgeschieden.  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  erzeugt eine fast vollständige Fällung octaëdrischer Krystalle. Ferricyankalium fällt sofort Roseokobaltferricyanid. Ferrocyanium erzeugt alkalische Reaktion (von  $\text{NH}_3$ ) und einen grünlichen, allmählich braun werdenden Niederschlag (eines Kobaltoferricyanids?): anscheinend wirkt das Roseonitrat auf Ferrocyanium oxydirend.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  scheidet Schwefelkobalt aus.  $\text{Na}_2\text{HgCl}_4$  fällt blassrothe, seideglänzende Blättchen,  $\text{HgCl}_2$  gar nicht.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  fällen nicht,  $\text{MgSO}_4$  nach längerem Stehen und nicht zu grosser Verdünnung Roseosulfat, nach Zusatz von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$

Roseosulfatplatinchlorid.  $K_2CrO_4$  gibt einen braungelben, voluminösen Niederschlag farbenförmig vereinigter, braungelber, feiner Nadeln,  $K_2Cr_2O_7$  erst nach einigen Augenblicken einen ziegelbraunen, sehr feinkryst. Niederschlag.  $Na_4P_2O_7$  liefert eine blassrothe Fällung, die sich im Ueberschusse des Fällungsmittels leicht löst, um nach kurzem Stehen, namentlich beim Umrühren, in Form hexagonaler Tafeln des Natriumroseokobaltpyrophosphats wieder herauszufallen. Ammoniumoxalat erzeugt beim Umschütteln sehr rasch einen rothen, kryst. Niederschlag von mikroskopischen, vierstrahligen Sternen, die aus rektangulären Prismen zusammengewachsen zu sein scheinen; die Fällung ist nach kurzem Stehen eine vollständige (Jörgensen, J. pr. [2] 31. 50 und 23. 233).

**Saures Roseokobaltnitrat**  $[Co(NH_3)_5OH_2](NO_3)_3 \cdot HNO_3$  von der Farbe der  $\alpha$ -Roseosalze wird durch sehr viel konz.  $HNO_3$  aus einer Lsg. von  $\alpha$ -Roseonitrat gefällt (Jörgensen, J. pr. [2] 44. 66).

**$\beta$ -Roseokobaltnitrat** entsteht aus dem  $\beta$ -Chlorid und  $AgNO_3$  und ist nur in Lsg. bekannt (Gibbs).

**$\gamma$ -Roseokobaltnitrat**, gelbe, in heissem  $H_2O$  llösl. Kryst., entsteht aus dem  $\gamma$ -Sulfat und  $Ba(NO_3)_2$  (Gibbs).

**$\alpha$ -Roseokobaltnitratplatinchlorid**  $[Co(NH_3)_5OH_2]NO_3Cl_3 \cdot PtCl_4 + H_2O$  entsteht durch Fällung einer Lsg. von  $\alpha$ -Roseonitrat mit  $H_2PtCl_6$  (Krok, Jörgensen, J. pr. [2] 31. 52) oder indem man Nitratopurpureonitrat mit der 50fachen Menge  $H_2O$  und einigen Kubikcentimetern verd.  $HNO_3$  einige Minuten kocht, nach 24 Stunden von der geringen Menge ausgeschiedenen Nitratonitrats filtr. und dann mit  $H_2PtCl_6$  versetzt (Jörgensen). Kryst., bräunlichrother Niederschlag (Jörgensen), gelbrothe Kryst. (Krok). Braun, der das Salz nach der zweiten Methode dargestellt hat, hat den Gehalt desselben an  $NO_3$  vollständig übersehen und daher aus seinen Analysen die falsche und schon an sich unwahrscheinliche Formel  $3Co_2(NH_3)_{10}Cl_6 \cdot 4PtCl_4 \cdot 4H_2O$  berechnet (Unters. u. s. w. Göttingen 1862. 14). Verliert bei  $100^\circ$  1 Mol.  $H_2O$  leicht, 1 Mol. schwer und ist dann in Nitratopurpureoplatinchlorid umgewandelt.

**Roseokobaltnitratsulfat**  $[Co(NH_3)_5]NO_3 \cdot SO_4$  wird aus  $\alpha$ -Roseonitratlsg. durch mehr als die berechnete Menge verd.  $H_2SO_4$  annähernd vollständig als rother, kryst., dem Roseosulfat gleichsehender Niederschlag gefällt, oder es werden 5 g Roseosulfat in 50 ccm normaler  $HNO_3$  und 10 ccm  $H_2O$  in der Wärme gelöst und so beim Erkalten das Nitratsulfat in diamantglänzenden, mikroskopischen, hochrothen Octaëdern erhalten. Bleibt bei  $100^\circ$  unverändert (Jörgensen, J. pr. [2] 31. 51).

**Roseokobaltorthophosphate. Basisches Orthophosphat**  $[Co(NH_3)_5OH_2](OH \cdot PO_3H + H_2O)$  entsteht, wenn man 5 g Nitratopurpureonitrat durch Lösen in 50 ccm  $H_2O$  und 50 ccm verd.  $NH_3$  in der Wärme in basisches Roseonitrat überführt und nach dem Erkalten eine Lsg. von Dinatriumphosphat hinzufügt. In dem Masse als das  $NH_3$  verdunstet, scheidet sich im Verlaufe von 24 Stunden das Salz allmählich in centimeterlangen, gerade abgeschnittenen, dunkelrothen Prismen ab. In  $H_2O$  unlösl., verliert neben  $H_2SO_4$  sehr langsam, rascher bei  $100^\circ$  2 Mol.  $H_2O$ , treibt wie das basische Dithionat aus Salmiaklsg.  $NH_3$  aus und zeigt, in sehr verd.  $HCl$  gelöst, die typischen Roseosalzreaktionen. Diese beiden basischen Roseosalze gehen durch Verlust ihres Konstitutionswassers ohne

Zweifel in basische Purpureosalze über, von denen man annehmen muss, dass sie sich mit  $\text{H}_2\text{O}$  momentan zu den ursprünglichen Roseoverbindungen umzuwandeln vermögen (Näheres im Original, Jörgensen, J. pr. [2] 31. 83).

<sup>2</sup>/<sub>3</sub> gesättigtes Orthophosphat  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]_2(\text{PO}_3\text{H})_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  fällt aus einer Lsg. von Roseokobaltkarbonat auf Zusatz der berechneten Menge von 10%iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  nach Abfiltriren von der anfangs auftretenden, öligen Trübung bei mehrtägigem Stehen an kühlem Orte als grosskryst. Niederschlag, dessen Formen unter dem Mikroskope sehr denen des entsprechenden Luteosalzes gleichen, während seine Farbe die des  $\alpha$ -Roseokobaltsulfats ist. Verliert bei  $100^\circ$  rasch 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  und wird blauviolett, von da ab sehr langsam das letzte Mol. und damit seinen Roseosalzcharakter. Sehr schwer lösl. in kaltem, etwas leichter in heissem  $\text{H}_2\text{O}$ , unter welchem das Ungelöste zu einer klebrigen, röthlichbraunen, beim Erkalten hellroth und spröde werdenden Masse schmilzt, ähnlich wie das analoge Luteosalz. Die Lsg. des Salzes in verd.  $\text{HCl}$  zeigt die typischen Reaktionen der Roseosalze (Jörgensen).

**Roseokobaltpyrophosphat**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 + 12\text{H}_2\text{O}$  wurde von Jörgensen (J. pr. [2] 23. 252 und 31. 88) durch Fällung von  $\alpha$ -Roseosulfat mit Natriumpyrophosphat in berechneter Menge in Form reinrosenrother Nadeln, von Porumbaru (C. r. 91. 934 und 93. 242) durch Behandlung des unten folgenden Na-haltigen, von ihm aber für frei von Na angesehenen und falsch analysirten Pyrophosphats mit lauwarmem  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten. Verliert neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Natriumroseokobaltpyrophosphat**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]_2\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_2 + 23\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Zusatz von  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  zur Lsg. eines Roseokobalt-salzes, bis der anfänglich entstandene Niederschlag des normalen Pyrophosphats sich wieder gelöst hat, worauf es sich bald wieder in Form hexagonaler, glänzender Tafeln abscheidet. Porumbaru erhielt das Salz in Prismen, indem er Chlorpurpureochlorid in warmem  $\text{NH}_3$  bei Gegenwart von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  löste und überschüssiges  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  hinzufügte. Er gab ihm zuerst die Formel  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 + 26\text{H}_2\text{O}$ , später  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{P}_2\text{O}_7\text{H})_2 + 26\text{H}_2\text{O}$ , deren Unrichtigkeit Jörgensen erwies (J. pr. [2] 23. 252 und 31. 86). Dasselbe Salz war schon früher von Braun (Unters. über ammoniak. Kobaltverb. 26) aus Purpureochlorid, dann von Gibbs (Proc. Am. 11. 6) aus diesem und auch aus Nitratonitrat mittelst Natriumpyrophosphat, sowie durch Einwirkung der Luft auf eine ammoniakalische Lsg. von Kobaltopyrophosphat — wohl Kobaltonatriumpyrophosphat — dargestellt und für ein Purpureosalz der abnormen Zusammensetzung  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{P}_4\text{O}_{13}$  angesehen worden (vergl. Jörgensen, J. pr. [2] 23. 252). Braun und Gibbs hatten vermuthlich die Purpureokobaltsalze, von welchen sie ausgingen, ohne es zu wissen, durch Erhitzen in schwachsauren Lsgn. in Roseosalze umgewandelt, bevor sie  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  dazu brachten. Das Salz löst sich in verd.  $\text{HCl}$  mit der Farbe der Roseosalze und liefert dann, bei guter Kühlung mit starker  $\text{HCl}$  versetzt, Roseokobaltchlorid und zeigt auch sonst alle typischen Roseoreaktionen.

**Roseokobaltkarbonat** wird in wässriger Lsg. durch Zusammenreiben von 5 g Purpureokobaltchlorid mit der aus 20 g  $\text{AgNO}_3$  er-

haltenen Menge reinen  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , 48stündiges Stehen im Dunkeln und Filtr. erhalten. Entsteht auch durch Einwirkung von  $\text{CO}_2$  auf die Lsg. von Roseokobalhydroxyd. Rothe Flüss. von stark alkalischer Reaktion, hinterlässt im Exsiccator ein Gummi (Jørgensen, J. pr. [2] 18. 209 und 19. 49; Claudet, Phil. Mag. [4] 2. 253). Nach Genth (A. 80. 275) existirt auch ein saures Karbonat.

**Neutrales Roseokobaltoxalat**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  wird aus Lsgn. von Roseosalzen durch  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  gefällt (siehe III. S. 445). Aus  $\text{NH}_3$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  umkryst., kirschrothe, dichroitische, rhombische Prismen, fast unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Gibbs und Genth, Research. u. s. w., Jørgensen, J. pr. [2] 31. 89).

**Saures Roseokobaltoxalat** (?)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$  entsteht beim Kochen des neutralen Oxalats mit überschüssiger Oxalsäure (Gibbs und Genth). Ist vielleicht ein Purpureosalz.

**Roseokobaltoxalatplatinchlorid**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$  (?), rother Niederschlag, aus heissem  $\text{H}_2\text{O}$  umkryst., kleine, hellrothe Nadeln, entsteht aus dem neutralen Oxalat und  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  (Gibbs und Genth).

**Roseokobaltsulfatoxalate.** a) **Saures**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]_2(\text{SO}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$  (?), ziegelrothe Krystallnadeln (Gibbs und Genth), entsteht aus Roseosulfatlsg. beim Abdampfen mit überschüssiger Oxalsäure (Gibbs und Genth); ist vielleicht ein Purpureosalz. b) **Basisches**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]_2(\text{OH})_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus a) beim Neutralisiren mit  $\text{NH}_3$  in rothen Prismen. In  $\text{H}_2\text{O}$  weniger lösl. als a) (Gibbs und Genth).

**Roseokobaltkobalticyanid**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]\text{Co}(\text{CN})_6$  entsteht in saurer Roseokobaltchloridlsg. durch Zusatz eines geringen Ueberschusses von Kobalticyankalium in schönen, rothen Krystallen. In kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  fast unlösl. (Jørgensen, J. pr. [2] 31. 89). Gibbs und Genth, Braun und auch Christensen (J. pr. [2] 30. 30) nahmen in der Verbindung irrthümlich 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  an.

**Roseokobaltdichromat**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht nach Gibbs durch Fällung einer Roseonitratlsg. mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  oder auch durch Oxydation einer ammoniakalischen Kobaltnitratlsg. mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Kryst. aus schwachessigsaurer Lsg. in bronzeglänzenden, orangerothen Schuppen.

### Hexamin- oder Luteokobaltverbindungen.

Die Luteokobaltsalze  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$  können als Roseokobaltsalze betrachtet werden, deren konstitutives  $\text{OH}_2$  durch  $\text{NH}_3$  ersetzt ist. Dementsprechend zeigen sich in beiden Reihen weitgehende Analogien, die sich nicht bloss auf die Zusammensetzung, sondern auch vielfach auf Löslichkeits- und krystallographische Verhältnisse, den Glanz, die Bildungsweisen und Metamorphosen erstrecken. Diese Analogien gehen so weit, dass oft aus der Existenz einer Luteo- auf die der entsprechenden Roseo- Verbindung geschlossen werden konnte, dass sich gewisse für die eine Reihe typische Reaktionen, welche auf der Bildung von eigenthümlichen Doppelverbindungen beruhen, auch bei der anderen Reihe wiederfinden und unter nur wenig veränderten Bedingungen in beiden Reihen auftreten, dass die Halogenverbindungen der Luteo- gerade so wie der Roseoreihe auf Zusatz von  $\text{AgNO}_3$  alles Halogen bereits in der Kälte



fallen lassen, dass sehr viele sowohl Luteo- wie Roseosalze durch Säuren unter vollständiger Doppelzersetzung gefällt werden im Gegensatz zu den Purpureoverbindungen, dass Luteo- wie Purpureosulfate geneigt sind, Doppelsalze zu bilden, in welchen  $1\text{SO}_4$  durch  $2\text{NO}_3$ ,  $2\text{Cl}$ ,  $2\text{Br}$ ,  $2\text{J}$ ,  $1\text{PtCl}_6$ ,  $2\text{AuCl}_4$ ,  $2\text{AuBr}_4$  ersetzt sind, dass in den Nitraten beider Reihen durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $2\text{NO}_3$  durch  $\text{PtCl}_6$  substituiert werden, das Luteo- wie Roseochlorid in stark salzsauren Lsgn. Doppelsalze mit  $\text{HgCl}_2$  bilden, welche beim Umkrystallisiren aus mit  $\text{HCl}$  angesäuertem  $\text{H}_2\text{O}$  zu Luteo- und Roseochlorid einerseits, welche gelöst bleiben, und Doppelsalzen mit  $3\text{HgCl}_2$  zersetzt werden, welche sich fast vollständig abscheiden u. s. w. Nur in der Farbe unterscheiden sie sich, welche bei den Luteoverbindungen gelb ist, und im Verhalten gegen  $\text{NH}_3$ . Während die Roseosalze von wässrigem  $\text{NH}_3$  durchweg unter Bildung basischer Roseoverbindungen  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2](\text{OH})\text{X}_2$  gelöst werden, sind die Luteoverbindungen in  $\text{NH}_3$  sogar schwerer lösl. wie in reinem  $\text{H}_2\text{O}$ .

Die Luteosalze entstehen durch Einwirkung von Luft auf die verdünnten, ammoniakalischen Lsgn. von Kobaltosalzen, namentlich bei Gegenwart von viel  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Gibbs und Genth, Research. u. s. w.), durch Einwirkung schwacher Säuren auf die Fuskokobaltsalze (Frémy, A. ch. [3] 35. 257) oder von wenig  $\text{H}_2\text{O}$  auf die Oxykobaltamine (Frémy) durch Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf Roseo- und Purpureosalze (Frémy, Geuther, Lehrb. Jena 1870. 442) namentlich in geschlossenen Gefässen. Durch Einwirkung von J auf ammoniakalische Lsgn. von Kobaltosalzen  $\text{CoX}_2$  entstehen ziemlich glatt gleiche Mengen von wlösl. Luteoverbindungen  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2\text{J}$  und leichter lösl. Roseoverbindungen  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]\text{X}_2\text{J}$ , von welchen die ersteren als Ausgangsmaterial zur Darstellung anderer Luteoverbindungen verwendet werden können (Bildungsgleichung Bd. III. S. 441). Näheres über Darstellung von Luteoverbindungen bei den einzelnen Salzen.

Die Luteokobaltsalze sind fast immer gut krystallisirbar, gelb bis bronzefarben, zersetzen sich beim Kochen in neutraler oder in alkalischer Lsg., weniger leicht in saurer und verwittern meist an der Luft. Aus ihren gelben oder braungelben, wässrigen Lsgn. werden sie durch verd. Säuren kryst. gefällt, Alkalilaugen entwickeln beim Kochen  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  fällt Schwefelkobalt. Beim Erhitzen der trockenen Salze entweicht  $\text{NH}_3$  und hinterbleibt neben  $\text{Co}_2\text{O}_3$  ein Kobaltosalz.  $\text{KJ}$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  und Ferrocyankalium erzeugen in den Luteosalzlsn. gelbe Fällungen. Andere typische Reaktionen weiter unten.

**Luteokobalthydroxyd** wird in Form einer gelben Lsg. aus dem Luteokobaltsulfat durch  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  erhalten. Zieht an der Luft  $\text{CO}_2$  an und zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von  $\text{NH}_3$  (Gibbs und Genth, Research. u. s. w.).

**Luteokobaltchlorid**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  scheidet sich beim Verdunsten einer verd., ammoniakalischen Lsg. von  $\text{CoCl}_2$  an der Luft mitunter in grossen Octaëdern aus (Frémy) und entsteht immer neben Roseo- und Purpureochlorid durch Einwirkung von Luft auf eine solche Lsg. (Genth, A. 80. 275; Mills, Phil. Mag. [4] 35. 245). Aus Fuskokobaltchlorid entsteht es bei Einwirkung verd.  $\text{HCl}$  (Frémy) oder neben viel Purpureochlorid (Braun, A. 142. 50) bei Einwirkung konz.  $\text{HCl}$  (Schiff, A. 123. 1 und 53) und ist daher nach Genth im stark

salzsauren Filtr. von der Darstellung des Purpureochlorids enthalten. Gibbs und Genth erhielten es auch bei längerer Einwirkung von starkem  $\text{NH}_3$  auf Kobalhydroxyd und nachheriges Erhitzen mit  $\text{HCl}$ , Mills durch Erhitzen von Kobalhydroxyd oder -Hydroxydulhydroxyd mit viel  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und starkem  $\text{NH}_3$  in zugeschmolzenen Glasröhren auf  $70^\circ$ , Schiff durch Erhitzen eines Gemenges von Xanthokobaltnitrat und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  mit konz.  $\text{HCl}$  und Frémy in geringer Menge durch Erhitzen von Purpureochlorid. Gibbs und Genth empfehlen zur Darstellung des Luteochlorids ein Gemenge von  $\text{CoSO}_4$  und  $\text{CoCl}_2$  in ammoniakalischer Lsg. an der Luft zu oxydiren, durch Zusatz von  $\text{HCl}$  im Ueberschusse und Alk. das schwerer lösl. und daher leichter zu reinigende Luteochloridsulfat zu fällen und dieses durch Umsetzung mit  $\text{BaCl}_2$  und wiederholtes Umkryst. des Produktes in reines Luteochlorid überzuführen. Geht man nur von ammoniakalischer Lsg. von  $\text{CoCl}_2$  aus, so setzt man vor der Einwirkung der Luft nach Rose zweckmässig viel  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zu, welches das Luteosalz ausfällt, sowie es entsteht, und so vor weiteren Veränderungen schützt (Rose, Unters. u. s. w. Heidelberg 1871). Braun (A. 142. 150) erzielt eine gute Ausbeute an Luteochlorid, indem er eine Lsg. von  $\text{CoCl}_2$  mit viel festem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und mit starkem  $\text{NH}_3$  versetzt, umschüttelt und in die braune Flüss. reichlich  $\text{PbO}_2$ , bei verdünnteren Lsgn.  $\text{MnO}_2$ , einträgt, eine halbe Stunde kocht und das rothgelbe Filtr. mit  $\text{HCl}$  übersättigt. Mills (Phil. Mag. [4] 35. 245) erh. ein Gemenge von gleichen Theilen  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{KMnO}_4$  mit dem sechsfachen Gewichte starken  $\text{NH}_3$  im geschlossenen Gefässe auf  $70^\circ$ , filtr., löst die mit dem Kobalhydroxyd und Mangandioxydhydrat gleichzeitig abgeschiedene kryst. Substanz in heissem, mit  $\text{HCl}$  angesäuertem  $\text{H}_2\text{O}$  und giesst diese Lsg. sammt dem ersten Filtr. in überschüssige  $\text{HCl}$ . Das nach zwei Tagen abgeschiedene Produkt wird mit  $\text{HCl}$  und schliesslich mit Alk. gewaschen. Nach Jörgensen erhält man die Verbindung am leichtesten aus dem Luteokobaltnitrat durch wiederholtes Abdampfen mit konz.  $\text{HCl}$  auf dem Wasserbade und Umkryst. aus  $\text{HCl}$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  (J. pr. [2] 35. 422).

Es bildet weinrothe oder bräunlich orangerothe, monokline, orthoklasähnliche Krystalle vom SG. 1,7016 bei  $20^\circ$ ; lösl. bei  $10,5^\circ$  in 17,09, bei  $11,4^\circ$  in 16,81, bei  $12^\circ$  in 16,48 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  (Rose). Das trockene Salz ist noch bei  $130^\circ$  beständig. Im feuchten Zustande wird es in der Hitze blau, beim Erkalten wieder gelb. Mit  $\text{H}_2\text{O}$  kurze Zeit erh., löst es sich ohne weitgehende Zersetzung reichlich, scheidet jedoch bei längerem Kochen unter Entwicklung von  $\text{NH}_3$  Kobalhydroxyd ab. Mit  $\text{HCl}$  kann es tagelang selbst auf  $100^\circ$  im geschlossenen Rohre erh. werden, ohne sich zu verändern. Aus seinen wässerigen Lsgn. wird es durch  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  und durch Alk. gefällt, ist jedoch selbst in rauchender  $\text{HCl}$  nicht ganz unlösl. Durch Kochen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird  $\text{HCl}$ , jedoch nur schwierig vollständig, ausgetrieben.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  scheidet beim Kochen träge, Alkalien rascher Kobalhydroxyd aus. Verhält sich in Lsg. gegen einige Reagentien analog dem Nitrate, zeigt aber ein eigenthümliches Verhalten gegen  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{AuCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (siehe weiter unten), ferner gegen  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , welches einen orangegelben, seideglänzenden Niederschlag feiner Nadeln, verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , welche glänzende Nadeln oder mikroskopische, rektanguläre Tafeln, gegen  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,

welches deutliche Nadeln, gegen  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , welches einen chamoisfarbigen Niederschlag farrenkrautähnlicher Krystallaggregate, im Ueberschusse des Fällungsmittels weit schwerer lösl. als der mit Luteonitrat hervorbrachte, erzeugt. Jodjodkalium bewirkt keine Fällung. Petersen (Jörgensen, J. pr. [2] 41. 435; O. 10. 581) fand MG. mittelst der kryoskopischen Methode 199 bis 249, berechnet 267,5.

**Luteokobaltzinnchlorür**  $\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3\}_2(\text{SnCl}_2)_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ , goldglänzende Blättchen, welche beim Trocknen auf Papier körnig werden. Zinnchlorürchlorammonium fällt dunkel braungelbe Blätter eines Doppelsalzes mit 8 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Braun, A. 125. 126).

**Luteokobaltquecksilberchlorid.** a)  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3 \cdot \text{HgCl}_2$  wird als orangerother, kryst. Niederschlag aus lauwärmer, stark salzsaurer Lsg. von Luteochlorid durch die zureichende Menge  $\text{HgCl}_2$  gefällt. Zerfällt beim Umkryst. aus heissem, schwach salzsauerm  $\text{H}_2\text{O}$  in Luteochlorid und Salz b).

b)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  bildet sich auf Zusatz der zureichenden Menge siedender Lsg.  $\text{HgCl}_2$  zu einer siedenden, schwach salzsaueren Lsg. von Luteochlorid nach dem Erkalten in Form langer, ledergelber, vier- und sechsseitiger Nadeln. In kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  sehr schwer lösl. Beim Auflösen in siedendem, salzsauerm  $\text{H}_2\text{O}$  und Zufügen eines gleichen Vol. halbverd.  $\text{HCl}$  zerfällt das Salz in  $\text{HgCl}_2$  und die Verbindung a). Die von Carstanjen (De connubiis quibusdam novis ammoniacokobalticis. Berlin 1861) beschriebenen Doppelsalze  $\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{HgCl}_2\}_2 + \text{H}_2\text{O}$  und  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{HgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  sind aller Wahrscheinlichkeit nach Gemische von a) und b) (Jörgensen, J. pr. [2] 35. 428). Ein Doppelsalz  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{HgCl}_2$  soll nach Krok aus Luteochlorojodat als gelber Niederschlag und eine Verbindung  $\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 \cdot (\text{HgCl}_2)_2\} + 3\text{H}_2\text{O}$  durch Umsetzung der Quecksilberchloridverbindung des Luteochloridsulfats mit  $\text{BaCl}_2$  in Form langer, gelber, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Nadeln entstehen (Acta Univ. Lund 1870).

**Luteokobaltgoldchlorid**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 \cdot \text{AuCl}_3$ , gelber, körniger, wölsl. Niederschlag (Gibbs und Genth).

**Luteokobaltplatinchlorid.** a)  $\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3\}_2(\text{PtCl}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ , von Rogojski (A. ch. [3] 41. 445) mit  $3\text{H}_2\text{O}$  beschrieben, dann von Gibbs und Genth richtig analysirt. Es entsteht freiwillig nach Jörgensen (J. pr. [2] 35. 422) aus einem labilen Salze unbekannter Zusammensetzung, welches sich beim Versetzen einer heissen, verd., neutralen Lsg. von Luteochlorid mit überschüssigem Natriumplatinchlorid in diamantglänzenden, oft irisirenden, quadratischen oder achtseitigen Tafeln ausscheidet, bei 24- bis 48stündigem Verweilen desselben in der Reaktionsflüss. Es bildet gelbbraune, mikroskopische, kurze, sechsseitige Prismen. mit einem spitzen Rhomboëder kombinirt. Entsteht auch aus dem Salze b) beim Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$ , indem Luteochlorid in Lsg. geht, und ebenso aus der Verbindung c). Beim Umkryst. aus saurem  $\text{H}_2\text{O}$  verwandelt sich das Platinsalz a) unter Verlust von  $\text{PtCl}_4$  in das Salz b). Verliert bei  $100^\circ$  rasch 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , langsamer die nächsten 2 Mol., dann aber nichts mehr und wird hierbei fast schwarz ohne eine tiefergehende Zersetzung zu erleiden.

b)  $\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3\}_2 \cdot \text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (bei  $100^\circ$  getrocknet) entsteht aus Luteokobaltchlorid in schwach salzsaurer Lsg. durch  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  in

gelinder Wärme. Glänzende Nadeln. In der Kälte entsteht das vorhin erwähnte labile tetragonale Salz, welches unter diesen Umständen rasch in b) übergeht. Wenn durch Umkryst. von a) aus HCl-haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  entstanden, bildet es lederbraune, sechs- und achtseitige, oft hohle und gestreifte Prismen, auf welche auch sonst genau Dana's krystallographische Beschreibung des von Gibbs und Genth dargestellten Salzes  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{12}(\text{PtCl}_6)_3 + 21\text{H}_2\text{O}$  stimmt. Dieses Salz ist nach Jörgensen (J. pr. [2] 35. 426) mit b) identisch und dürfte von Gibbs und Genth nicht richtig analysirt worden sein.

c)  $\} [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht, wenn b) mit halbverd. HCl einige Zeit in Berührung bleibt, indem  $\text{PtCl}_4$  in Lsg. geht. Kurze Prismen oder rhombische Tafeln. Verliert bei  $100^\circ$  1. bei  $110^\circ$  das 2. Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Gibt bei Behandlung mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  erst lange Nadeln von b), dann bei weiterer Einwirkung das Salz a).

**Luteokobaltbromid**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ , von Gibbs und Genth durch Fällung von Luteochlorid mit KBr und von Jörgensen (J. pr. [2] 35. 430) durch Uebersättigen einer Luteokobalthydroxydls. mit HBr als dunkelgelber Niederschlag erhalten. Beim Umkryst. aus heissem  $\text{H}_2\text{O}$  werden weingelbe Krystalle (Gibbs und Genth), beim Verdünnen der kaltesättigten Lsg. des Bromids mit vierfach verd. HBr diamantglänzende, rhombische Tafeln (Jörgensen) erhalten. Dieselben Reaktionen, welche bei Roseokobaltnitrat und -bromid ähnlich verlaufen, sind auch bei Luteobromid und -nitrat ähnlich. Dem Luteobromid eigenthümlich sind: die Fällung von Bromidsulfat durch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , eines eigenthümlichen Doppelsalzes durch  $\text{H}_2\text{PtBr}_6$ , eines prachtvoll glänzenden, dunkelbraunen Niederschlages von Rhomboëdern oder schief rhombischen Prismen durch  $\text{HAuBr}_4$  und eines ähnlichen durch  $\text{HAuCl}_4$ , von braunen, metallglänzenden, rektangulären, stark dichroitischen Tafeln durch eine Mischung von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HAuCl}_4$ , eine spärliche Ausscheidung rektangulärer Tafeln, schwerlös. im Ueberschusse des Fällungsmittels durch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , milchige Trübung, nach dem Absetzen chamoisfarbiger Niederschlag sehr kleiner, mikroskopischer Octaëder durch  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  (Jörgensen).

**Luteokobaltplatinbromid**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3 \cdot \text{PtBr}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , aus konz. Lsg. mit  $\text{Na}_2\text{PtBr}_6$  gefällt; zinnoberrother, kryst. Niederschlag, aus sehr verd. Lsg. kupferglänzende, vier- und achtseitige Tafeln, aus HBr-haltigem, heissem  $\text{H}_2\text{O}$  umkryst. lange Nadeln vom Aussehen des  $\text{CrO}_3$ . Die quadratischen Tafeln gehen unter der Flüss. bald in das nadelförmige Salz über (Jörgensen, J. pr. [2] 35. 431).

**Luteokobaltjodid**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_3$  wird rein nur durch Neutralisiren oder Uebersättigen von Luteokobalthydroxyd mit verd. HJ erhalten (Jörgensen, J. pr. [2] 35. 433). Das durch Fällung von Luteonitrat durch KJ als dunkelorange-farbiger, kryst. Niederschlag erhaltene Salz ist annähernd  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2 \cdot \text{NO}_3$  und selbst nach Behandlung mit starker HJ noch immer  $\text{NO}_3$ -haltig (Jörgensen). Frémy sowie Gibbs und Genth beschreiben ein aus Luteosalzls. durch Fällung mit KJ erhaltenes Luteojodid als hellgelben, in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  unlös., in heissem ziemlich lös. Niederschlag. Sie konnten das Salz durch freiwillige Verdunstung seiner Lsg. in grösseren, dem Luteochlorid gleichenden Kryst. erhalten. Die Lsg. des Jodids zeigt ausser den typischen

Luteosalzreaktionen noch folgendes eigenthümliche Verhalten: durch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht sofort Luteojodidsulfat, durch  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  ein chamoisfarbiger, äusserst feinkörniger Niederschlag, mit  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  eine braune Flüss., welche bald einen schwarzen Niederschlag, später Pt als Spiegel abscheidet, mit einer Mischung von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  und verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein metallglänzender, chokoladebrauner Niederschlag sechseckiger Tafeln, mit einer Mischung von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HAuCl}_4$ , ein schmutziggelber, glänzender Niederschlag hexagonaler Tafeln, mit  $\text{HgCl}_2$  rothes  $\text{HgJ}_2$ , im Ueberschusse des Luteojodids lösl.

**Luteokobaltchloridjodat**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_{1/2}\text{J}_4\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O}$  erhielt Krok durch Einleiten von Cl in eine Lsg. des Luteojodidsulfats, bis die rothe Farbe in Hellgelb umgeschlagen war, und Verdunsten in hellgelben, sehr langen, dünnen Nadeln, lösl. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$ . Mit Säuren gekocht, scheidet es Jodsäure ab, gibt Niederschläge mit  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  und  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  wird es nicht gefällt.

**Luteokobaltchloridsulfat**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_3\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$  erhält man durch Lösen von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  in mässig erh., verd.  $\text{NH}_3$ , Einleiten von  $\text{SO}_2$  und zwölfstündiges Stehen in gelben Kryst. Oder man löst 1 Thl. Luteochlorid in einer Lsg. von 3 Thln.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  und kocht; beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in kleinen, gelben Nadeln aus (Vortmann und Magdeburg, B. 22. 2636).

**Tetraminkobaltluteokobaltsulfat**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{SO}_3)_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] + 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus der Lsg. des Vortmann'schen Tetraminkobalttriammoniumsulfits auf Zusatz von Luteokobaltchlorid als röthlichgelber, pulveriger Niederschlag. Isomer -- wenn man vom  $\text{H}_2\text{O}$  absieht -- mit Pentaminkobaltsulfat (Vortmann und Magdeburg, B. 22. 2634).

**Luteokobaltsulfat**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Gibbs und Genth oxydiren eine ammoniakalische Lsg. von  $\text{CoCl}_2$  und  $\text{CoSO}_4$  einige Tage an der Luft, extrahiren die gelbe, kryst. Ausscheidung von Luteochlorid und -sulfat, entchloren die Lsg. mittelst  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  und dampfen nach Zusatz von etwas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zur Kryst. ab. Oder sie erh. Roseosulfat auf den S. des Pb, lösen den Rückstand in  $\text{H}_2\text{O}$ , fällen durch  $\text{HCl}$  ein Gemenge von Luteochlorid und -sulfat, welches wie oben weiter behandelt wird. Nach Gentele (J. pr. 69. 129) bildet es sich beim Verdunsten der durch Luft oxydirten, ammoniakalischen Lsg. von  $\text{CoSO}_4$  und nach Frémy beim freiwilligen Verdunsten der mit  $\text{H}_2\text{O}$  verd. Lsg. des Oxykobaltaminsulfats, sowie beim Kochen von Roseokobaltsulfat mit  $\text{NH}_3$ . Jörgensen stellt das Salz (J. pr. [2] 35. 434) durch Neutralisiren des Luteohydroxyds mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Abdampfen bis zur Kryst. dar. Frémy und Genth (A. 80. 275) hatten in der Verbindung nur  $4\text{H}_2\text{O}$  vorgefunden. Nach Jörgensen sowie Gibbs und Genth verliert es neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder bei  $100^\circ$  4 von seinen 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Es bildet weingelbe, rhombische, dichroitische Krystalle von zweierlei Formen (siehe Dana bei Gibbs und Genth), löst sich in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  schwer, leichter in heissem, wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  in der Wärme nur wenig zersetzt, wohl aber durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Trocken erh. liefert es je nach Umständen Purpureosulfat oder  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$  und unverändertes Salz (Gibbs und Genth). Die kaltges. Lsg. zeigt die typischen Reaktionen der Luteokobaltreihe und gibt ausserdem mit KJ sofort orangerothe,

kleine Octaëder des Jodidsulfats, mit  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  gelbes Sulfatplatinchlorid, mit  $\text{H}_2\text{SiFl}_6$  seideglänzende, flache, gelbe Nadeln, mit  $\text{HAuBr}_4$  einen glänzenden, braunen Niederschlag von kreuzweise verwachsenen, stark dichroitischen Nadeln des Sulfatgoldbromids, mit  $\text{HAuCl}_4$  beim Stehen orangegelbe, dicke, kreuzweise, verwachsene Prismen des Sulfatgoldbromids, mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  einen orangefarbenen, kryst. Niederschlag unregelmässiger Nadeln und Tafeln, mit  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  keine Fällung.

**Luteokobaltthalliumsulfat**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Ti}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ , gelbe, talkähnliche, seideglänzende Schuppen; scheidet mit reinem, nicht mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthaltendem  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{Ti}(\text{OH})_3$  ab (Gibbs, Proc. Am. Ac. 10. 1; 11. 1; Fehling, N. Handw. 3. 1021).

**Luteokobaltlanthansulfat**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{LaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

**Luteokobaltcerosulfat**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{CeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

**Luteokobaltcerocerisulfat**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$  bilden pulverige, gelbe Niederschläge (Wing, Sill. [2] 49. 363; Fehling l. c.).

**Luteokobaltchloridsulfat**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4 \cdot \text{Cl}$  erhielt Rogojski durch Umsetzung des Luteokobaltchlorids mit festem  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  in der Kälte und Verdunsten des Filtr. in rothgelben, rektangulären Prismen (C. r. 34. 186; A. ch. [3] 41. 445). Nach Gibbs und Genth existirt kein bestimmtes Chloridsulfat, sondern nur isomorphe Mischungen des Chlorids und Sulfats in verschiedenen Verhältnissen, während Schiff (A. 123. 1 und 53) aus gemischten Lsgn. beider Salze eine Verbindung von obiger Zusammensetzung erhielt, welche sich aus verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und dann aus wenig  $\text{H}_2\text{O}$  umkryst. liess. Dieselbe Verbindung erhielt Schiff auch durch Kochen von Purpleosulfat mit einer Lsg. von  $(\text{NH}_4)\text{Cl}$  und Krok durch Einleiten von  $\text{Cl}$  in die Lsg. des Jodidsulfats. In kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  weniger lösl. als das Chlorid und Sulfat, wird es durch wenig  $\text{H}_2\text{O}$  bei längerem Kochen in sich abscheidendes, schwach  $\text{SO}_4$ -haltiges Chlorid und in gelöst bleibendes Sulfat zerlegt (Schiff). Krok's Chloridsulfat enthielt  $6\text{H}_2\text{O}$ , welche es an der Luft verlor, und konnte durch Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  nicht zerlegt werden.

**Luteokobaltsulfatchloridgoldchlorid**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4 \cdot \text{AuCl}_4$  erhielt Jörgensen (J. pr. [2] 35. 435) aus Luteosulfat und  $\text{HAuCl}_4$  als orangerothen Niederschlag mikroskopischer, rektangulärer Prismen mit schwachem Dichroismus.

**Luteokobaltsulfatchloridquecksilberchlorid**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4 \cdot \text{Cl} \cdot \text{HgCl}_2$ , gelber Niederschlag, aus heissem  $\text{H}_2\text{O}$  kleine Prismen (Krok).

**Luteokobaltsulfatchloridplatinchlorid**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4 \cdot \text{Cl} \cdot \frac{1}{2}\text{PtCl}_4$ , gelber Niederschlag, aus heissem, angesäuertem  $\text{H}_2\text{O}$  lange, schmale Prismen (Krok).

**Luteokobaltbromidsulfat**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4\text{Br}$  scheidet sich aus einer mässigwarmen Lsg. von 2 g Luteobromid in 110 ccm zehnfach verd.  $\text{NH}_3$  nach Zusatz von 10 ccm 10%iger Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beim Erkalten nach 24 Stunden in bräunlichgelben Octaëdern aus (Jörgensen, J. pr. [2] 35. 431). Dasselbe Salz entsteht auch aus Luteosulfat und nicht zuviel verd.  $\text{HBr}$  oder  $\text{NH}_4\text{Br}$ .

**Luteokobaltsulfatbromidgoldbromid**  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_6]\text{SO}_4\text{Br} \cdot \text{AuBr}_3$  aus kalter, schwach schwefelsaurer Lsg. von Luteosulfat mit  $\text{HAuCl}_4$ ; schwarzbrauner, glänzender Niederschlag rektangulärer Nadeln und Tafeln, häufig kreuzweise verwachsen und stark dichroitisch.

**Luteokobaltjodidsulfat**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4 \cdot \text{J}$  entsteht bei halbstündigem Kochen einer ammoniakalischen Lsg. von  $\text{CoSO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{SO}_4$  unter Zusatz von 1 At. J auf 1 At. Co als gelber Niederschlag, während Roseojodidsulfat in Lsg. bleibt (Krok). Liefert mit  $\text{BaCl}_2$  die theoretische Menge  $\text{BaSO}_4$ , wird durch  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  gelb und vollständig, durch  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  gelb kryst., durch Ferro- und Ferricyanalkalium graugrün gefällt, durch KCN und KCNS gar nicht, lässt mit  $\text{HgCl}_2$   $\text{HgJ}_2$  fallen.

**Luteokobaltkobaltisulfat**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_3)_3 \cdot \text{Co}_2(\text{SO}_3)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  (Geuther, A. 128. 157), ist das „Kobaltihexaminsulfat“ oder „Triaminkobalt-sesquisulfat“  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6(\text{SO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}$  von Künzel (J. pr. 72. 209). Es scheidet sich in gelben Nadeln ab, wenn eine ammoniakalische Lsg. von Purpureochlorid mit so viel  $(\text{NH}_4)\text{HSO}_3$  versetzt wird, bis der Geruch des  $\text{NH}_3$  eben verschwunden ist, und dann einige Zeit im verschlossenen Gefässe stehen bleibt. Unlös. in kaltem, zersetzlich in heissem  $\text{H}_2\text{O}$ . Entwickelt, mit KOH gekocht,  $\text{NH}_3$ , mit Säuren  $\text{SO}_2$  und bildet für sich erh.,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $\text{CoSO}_4$ . —  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{SO}_3)_3 \cdot 2\text{Co}_2(\text{SO}_3)_3 + 15\text{H}_2\text{O}$  ist nach Geuther Künzel's „schwefligsaures Tetraminkobalt-sesquioxid“  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Es entsteht wie das Vorige, nur mit etwas mehr  $(\text{NH}_4)\text{HSO}_3$  nach längerem Stehen der Flüss. in braunen Octaëdern, welche an der Luft oberflächlich zu einem gelben Pulver verwittern. In  $\text{H}_2\text{O}$  kaum lösl., sonstiges Verhalten wie beim vorhergehenden Salze.

**Basisches Luteokobaltkobaltidithionat**  $4[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{OH} \cdot \text{S}_2\text{O}_6] \cdot (\text{Co}_2\text{S}_2\text{O}_6)_2\text{O}$  ist nach Geuther das unterschwefelsaure Octaminkobalt-sesquioxid  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_8(\text{S}_2\text{O}_6)_2\text{O}$  von Künzel. Es entsteht durch Einleiten von  $\text{SO}_2$  in eine stark ammoniakalische Lsg. von Purpureochlorid, so dass  $\text{NH}_3$  noch stark vorwaltet, und nachherige Oxydation durch Luft in braungelben Krystallschuppen oder als gelber Krystallbrei; nach Umkryst. aus verd.  $\text{NH}_3$  leichte, feine, seideglänzende Krystallschuppen, in  $\text{H}_2\text{O}$  und in Alk. mit gelber Farbe lösl.

**Luteokobaltnitrat**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$  entsteht neben Roseosalz durch länger andauernde Einwirkung von Luft auf verd., ammoniakalische Lsg. von  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  und durch Zersetzung des dabei sich vorerst bildenden Oxykobaltaminnitrats durch  $\text{H}_2\text{O}$  (Frémy, Gibbs und Genth). Eine von Jörgensen (J. pr. [2] 23. 228) ganz besonders empfohlene Darstellungsmethode lehnt sich an ein von Blomstrand (J. pr. [2] 3. 206) zuerst aufgefundenes, später von Krok (Lunds Univ. Arsskr. 7. 1870) benutztes Verfahren zur Gewinnung von Luteo- und Roseosalzen an. Blomstrand erhält durch Einwirkung von je 1 AG. J auf 1 AG. von Co, in ammoniakalischer Lsg. des Sulfats angewendet, äquimolekulare Mengen von Roseo- und Luteokobaltjodidsulfat. Aus dem ersteren hat Krok durch Erwärmen mit  $\text{HNO}_3$  auf dem Wasserbade Nitratopurpureonitrat gewonnen. In derselben Weise wandelt nun Jörgensen das beim Blomstrand'schen Prozesse aus  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  entstehende Luteojodidnitrat durch längeres Erhitzen mit 56%iger  $\text{HNO}_3$  auf dem Wasserbade in Luteonitrat um. Eine geringe Menge des J verdampft hierbei, der weitaus grösste Theil bleibt als  $\text{HJO}_3$  in Lsg. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Luteosalz wird mit verd.  $\text{NNO}_3$  und schliesslich mit Alk. säurefrei gewaschen. Geht man bei diesem

Verfahren vom Kobaltokarbonat — mit ca. 50% Co — aus, welches in  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  verwandelt wird u. s. w., so erhält man aus 20 g des Ausgangsmaterials 23 bis 24 g Luteonitrat neben 22 bis 26 g Nitrato-purpureonitrat.

Luteokobaltnitrat bildet kleine, musivgoldähnliche, quadratische Tafeln. Beim Erhitzen wird es unter Detonation und Bildung von braunen Dämpfen,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Co}_2\text{O}_3$  zersetzt. Es ist schwer in kaltem, leicht in heissem  $\text{H}_2\text{O}$ , fast gar nicht in Säuren lösl. Reaktionen der wässerigen Lsg.: mässig konz.  $\text{HCl}$ , konz.  $\text{HBr}$ , verd.  $\text{HNO}_3$  fällen fast vollständig ledergelbe, kryst. Niederschläge, zum Theil noch  $\text{NO}_3$  enthaltend, 5%ige  $\text{KJ}$ -Lsg. scheidet glänzende, dunkelgelbe Octaëder, verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  das Luteonitratsulfat,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  in gesättigter Lsg. sofort einen sehr feinkörnigen, weisslich-orangefarbenen, in 20fach verd. Lsg. erst nach einiger Zeit orangefarbige Octaëder ab.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  fällt schwarzes  $\text{CoS}$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  Luteonitratplatinchlorid (s. u.), eine Mischung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  einen seideglänzenden Niederschlag sechseitiger Tafeln und Octaëder von Sulfatplatinchlorid (s. u.),  $\text{HAuCl}_4$  einen seideglänzenden Niederschlag millimeterlanger Nadeln.  $\text{HgCl}_2$  allein bewirkt keine Fällung, auf weiteren Zusatz von  $\text{HCl}$  entsteht jedoch derselbe chamoisfarbige Niederschlag, den auch  $\text{Na}_2\text{HgCl}_4$  hervorbringt (s. u.).  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  fällt die zweifach verd. Lsg. des Luteonitrats erst auf Zusatz von  $\text{NH}_3$  in Form chamoisfarbiger, centimeterlanger Nadeln des normalen Phosphats;  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  erzeugt sofort oder nach Zusatz von  $\text{NH}_3$  einen chamoisfarbenen, seideglänzenden Niederschlag des Natriumluteokobaltpyrophosphats. Natriumdithionat fällt voluminöses, blasschamoisfarbiges Luteodithionat in mikroskopischen, sehr dünnen Nadeln, im Ueberschusse des Fällungsmittels lösl., Ammoniumoxalat fällt bald und vollständig blasschamoisfarbiges Luteooxalat in mikrokryst., farrenkrautähnlichen Aggregaten.  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  gibt mit der halbverd. Lsg. einen gelben, undeutlich kryst.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  einen orangegelben, aus gezahnten Nadeln bestehenden, Ferrocyankalium einen ledergelben, feinnadeligen Niederschlag, im Ueberschusse von  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  lösl.  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  fällt auch aus der halbverd. Lsg. sehr bald gelbbraune, lederglänzende Nadeln. Wird dagegen zu der ges. Luteonitratlsg. 1 bis 2 Vol. halbverd.  $\text{HCl}$  und so viel  $\text{H}_2\text{O}$  gesetzt, dass das sich abscheidende Chlorid eben gelöst bleibt, so erzeugt  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  einen schön kryst., rothbraunen Niederschlag, genau so aussehend wie Roseokobaltferricyanid. Kobalticyankalium fällt die halbverd. Nitratlsg. vollständig, röthlichchamoisfarbig, unter dem Mikroskope parallel verwachsene Nadeln. Einen ähnlichen Niederschlag liefert Chromicyankalium. Dieses Reagens ist in saurer Lsg. nicht zu verwenden (Jörgensen).

**Saures Luteokobaltnitrat**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{HNO}_3$ . 100 ccm einer 1%igen Luteonitratlsg. werden auf einmal mit 400 ccm konz.  $\text{HNO}_3$  versetzt, worauf sich besonders nach längerem Stehen in der Kälte das Salz in orangegelben Nadeln ausscheidet. Es wird abgesaugt und mit konz.  $\text{HNO}_3$ , dann mit absol. Alk. gewaschen (Jörgensen, J. pr. [2] 44. 64).

**Luteokobaltnitratplatinchlorid**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{NO}_3 \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , ledergelber, kryst. Niederschlag, verliert das  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$  (Jörgensen, J. pr. [2] 35. 420).



**Luteokobaltnitratsulfat**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4 \cdot \text{NO}_3$  entsteht aus der Lsg. des Nitrats durch Fällung mit der zureichenden Menge verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , am besten bei Gegenwart von freiem  $\text{NH}_3$ ; orangegelbe, mikroskopische Quadratoctaëder (Jörgensen, J. pr. [2] 35. 420).

**Luteokobaltnitritkobaltinitrit**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_2)_3 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_3$  entsteht durch Fällung einer Luteosalzls. mit Natriumkobaltnitrit oder mit dem löslicheren, analogen Roseokobaltnitritkobaltinitrit. In ersterem Falle gelber, feinkryst. Niederschlag, in letzterem grössere, orangerothe, körnige Krystalle (Sadler, Sill. [2] 49. 198; Gibbs). Gibt mit Thalliumnitrat Thalliumkobaltnitrit und Luteokobaltnitrat. Ein isomeres Doppelsalz entsteht als feinkörniger Niederschlag durch Fällung einer Luteosalzls. mit dem Erdmann'schen Salze:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3 + 3\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{K} = 3\text{KNO}_3 + [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]_3$ . In  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. Gibt mit  $\text{AgNO}_3$  das charakteristische Silbersalz  $\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4\text{Ag}$ , welches dem Erdmann'schen Salze entspricht, und im Uebrigen die Reaktionen der Luteosalze.

**Luteokobaltorthophosphate.** a) *Gesättigtes Orthophosphat:*  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{PO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Wurde von Braun (Unters. u. s. w. Göttingen 1862. 39) mittelst  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  bereitet. Jörgensen (J. pr. [2] 35. 436) erhält es durch Versetzen einer ca. 1%igen warmen, ammoniakalischen Lsg. von Luteonitrat mit 100 ccm 3%iger Lsg. von Phosphorsalz nach dem Erkalten in zolllangen, goldgelben, flachen Nadeln.

b)  $\frac{2}{3}$  *gesättigtes Orthophosphat*  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{PO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Von Braun nicht ganz rein erhalten durch Fällung von Luteonitratls. mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , von Jörgensen (J. pr. [2] 35. 437) durch Fällung von 6%iger, schwach essigsaurer Luteochloridls. mit einer 24%igen Lsg. von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  oder durch Zusatz der berechneten Menge freier  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in 10%iger Lsg. zu einer Lsg. von Luteokarbonat. Unter dem Mikroskope vielerlei Aggregate kurzer Prismen, durch ein makrodiagonales Doma begrenzt. Verliert bei  $100^\circ$  rasch 1,5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , dann langsam mehr. In  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., lösl. in ganz schwacher HCl. Braun hat dem Salze die ganz unwahrscheinliche Formel:  $3(\text{Co}_2 \cdot 12\text{NH}_3 \cdot \text{O}_3)4\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  gegeben.

**Luteokobaltpyrophosphate.** a) *Neutrales Salz*  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 + 20\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Fällung einer Lsg. von 3 g Luteokobaltnitrat mit einer reinen Lsg. von Kaliumpyrophosphat in der Kälte oder durch Zersetzung des Doppelsalzes  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{P}_2\text{O}_7\text{Na})_2 + 23\text{H}_2\text{O}$  (s. u.) durch  $\text{H}_2\text{O}$  von  $80$  bis  $85^\circ$ . Das durch Fällung entstandene Salz bildet glänzende, schlecht ausgebildete, abgerundete, sechseckige Tafeln. Es verliert neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  langsam, schliesslich sehr langsam 15 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ ; nach mehrtägigem Erhitzen auf  $100^\circ$  ist es violettroth und scheidet in diesem Zustande mit halbverd. HCl Luteochlorid ab, während aus der davon abfiltr. Flüss. beim Erkalten Chloropureochlorid herausfällt (Jörgensen, J. pr. [2] 35. 444).

b) *Saures Salz:*  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{P}_2\text{O}_7\text{H}$ . Zu einer heissen Lsg. von 5 g Luteonitrat in 100 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  + 10 ccm Essigsäure von 45% wird eine heisse Lsg. von 6 g  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  in 50 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  + 5 ccm derselben Essigsäure hinzugefügt, worauf sich das Salz bald als dunkelorange gelber Niederschlag mikroskopischer, gestreifter, rektangulärer Prismen ausscheidet. Dasselbe Salz, nur noch kleiner kryst., bildet sich beim Waschen des erwähnten, Na-haltigen Pyrophosphats mit 5%iger Essigsäure. Ganz unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , gegen kochen-

des unveränderlich, bildet mit sehr verd. NaOH seideglänzende Schuppen des Na-Doppelsalzes, während bei nicht überschüssiger Lauge die alkalische Reaktion bald verschwindet; etwas lösl. in verd. Essigsäure, leicht in verd. HCl. Letztere Lsg. liefert die typischen Luteosalzreaktionen (Jørgensen, J. pr. [2] 35. 446).

**Luteokobaltnatriumpyrophosphate.** a)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{P}_2\text{O}_7\text{Na})_2 + 23\text{H}_2\text{O}$ . 5 g Luteonitrat werden in 300 bis 500 ccm kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und mit wenig mehr als der berechneten Menge  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  gefällt. Der glänzende, chamoisgelbe, aus dünnen, meist schlecht ausgebildeten, sechseckigen Tafeln bestehende Niederschlag wird mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Nicht ganz unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , noch weniger lösl. in wässrigem  $\text{NH}_3$ . Mit warmem  $\text{H}_2\text{O}$  bildet es  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  und neutrales Luteopyrophosphat. Verliert bei  $100^\circ$  22 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Jørgensen). — b)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{P}_2\text{O}_7\text{Na})_2 + 39\text{H}_2\text{O}$  erhielt Jørgensen (J. pr. [2] 35. 443) als glänzenden, ledergelben, kryst. Niederschlag, als er bei 80 bis  $85^\circ$  eine Lsg. von 3,3 g Luteochlorid in 300 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  mit einer Lsg. von 6 g reinem  $\text{Na}_3\text{P}_2\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$  in 100 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  versetzte, filtr. und mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  wusch.

Durch die vorstehenden Angaben Jørgensen's werden frühere irrige Beobachtungen über die Luteopyrophosphate richtig gestellt. Braun hat den gelben, kryst. Niederschlag, welchen Natriumpyrophosphat in neutralen Luteosalzlsn. hervorruft — also vermuthlich das Natriumdoppelsalz a) — für  $3(\text{Co}_2.12\text{NH}_3.\text{O}_3).5\text{P}_2\text{O}_5 + 40\text{H}_2\text{O}$  angesehen und als ein Doppelsalz von Ortho- und Metaphosphat erklärt:  $2[(\text{Co}_2.12\text{NH}_3).2\text{PO}_4.8\text{H}_2\text{O}] + (\text{Co}_2.12\text{NH}_3).6\text{PO}_3.24\text{H}_2\text{O}$ . Gibbs (Proc. Am. Ac. 11. 29 (1876) führte die Fällung in der Wärme aus und erhielt vermeintlich für das kalt gewaschene und im Vakuum getrocknete Salz die Zusammensetzung  $(\text{Co}_2.12\text{NH}_3).\text{P}_4\text{O}_{13}.6\text{H}_2\text{O}$ , also die eines sauren Dipyrophosphats. Daneben sollte sich angeblich NaOH bilden. In Wirklichkeit ist das Salz von Gibbs identisch mit Jørgensen's Natriumdoppelsalz b). Vortmann (B. 1878. 2181) hat den Na-Gehalt des Salzes von Gibbs erkannt, ihm aber die unrichtige Zusammensetzung  $(\text{Co}_2.12\text{NH}_3).\text{P}_4\text{O}_{13}(\text{ONa})_2$  [oder  $(\text{Co}_2.12\text{NH}_3).\text{P}_4\text{O}_{12}(\text{ONa})_2$  ?] zugeschrieben. Porumbaru (C. r. 93. 342) endlich gibt die unrichtige Formel  $(\text{Co}_2.12\text{NH}_3).2\text{P}_2\text{O}_7.6\text{H}_2\text{O}$ .

**Luteokobaltmetaphosphat** ist nach Braun (Ueberammon. Kobaltverb. Göttingen 1862) durch Füllen von Luteochloridlsg. mit  $\text{NaPO}_3$  in kleinen, braungelben Krystallen zu erhalten.

**Luteokobaltkarbonate.** a) *Neutrales Salz:*  $([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{CO}_3)_3 + 7\text{H}_2\text{O})$  aus Luteochloridlsg. und  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , hinterbleibt nach Abdampfen und Erkalten in Form sherryfarbiger, rhombischer Prismen; verwitterbar; in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. — b) *Saures Salz*  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{CO}_3)_3.\text{H}_2\text{CO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ , braunrothe, luftbeständige, monokline Prismen. Entsteht aus dem vorhergehenden Salze durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  in seine Lsg. Weniger lösl. als das neutrale Salz. Verliert das  $\text{H}_2\text{O}$  im Vakuum (Gibbs und Genth).

**Luteokobaltoxalat**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ , röthlichgelber Niederschlag, in kaltem wie heissem  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., lösl. in Oxalsäurelsg. Durch heisse Oxalsäure entsteht ein saures Salz in Form röthlichgelber, verfilzter Kryst., dessen Zusammensetzung unbekannt ist (Gibbs und Genth, Gibbs).

**Luteokobaltoxalatgoldchlorid**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ , lange, orangegelbe, in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Nadeln aus dem neutralen Oxalat und  $\text{NaAuCl}_4$  (Gibbs).

**Luteokobaltoxalatplatinchlorid**, leicht zersetzlich (Gibbs).

**Luteokobaltpermanganat**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{MnO}_4)_3$ . 1 MG. Luteochlorid in konz. Lsg. wird mit einer Lsg. von 12 MG.  $\text{KMnO}_4$  bei höchstens  $60^\circ$  gemischt. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in schwarzen Octaëdern aus, welche aus  $\text{H}_2\text{O}$  umkryst. werden können. Explodiert beim Erhitzen und beim Schlage (Klobb, C. r. 103. 384).

**Luteokobaltchloridpermanganat**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 \cdot \text{MnO}_4$  entsteht, wenn man eine Lsg. von 4 g Luteokobaltchlorid in 70 ccm warmem  $\text{H}_2\text{O}$  mit 1 g gepulvertem Luteokobaltpermanganat versetzt, rasch filtr. und erkalten lässt. Kleine, schwarze Blättchen (Klobb l. c.). Nebenher und wenn man die kalten konz. Lsgn. von 1 MG. Luteochlorid und 3 MG.  $\text{KMnO}_4$  mischt, entsteht das Doppelsalz  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 2\text{KCl}$  in hexagonalen Blättchen (Klobb l. c.).

**Luteokobaltbromidpermanganat**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2 \cdot \text{MnO}_4$  entsteht ganz analog dem Chloridpermanganat (Klobb l. c.).

**Luteokobaltferricyanid**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{H}_2\text{O}$ , gelbe, monokline Krystalle, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. (Braun).

**Luteokobaltchromat**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{CrO}_4)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ , aus Luteonitrat und  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ; gelber Niederschlag, in der Hitze dargestellt braune Nadeln (Gibbs und Genth, Braun).

**Luteokobaltdichromat**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 + 5(?)\text{H}_2\text{O}$  aus konz. Lsg. von Luteonitrat und  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; orangegelbe Nadeln, aus heissem  $\text{H}_2\text{O}$  unverändert kryst. (Gibbs).

**Luteokobaltchloridchromat**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{CrO}_4 \cdot \text{Cl} + 1\frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$  wird aus einer mässig verd. Lsg. von Luteochlorid in anscheinend rhombischen Prismen durch  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  abgeschieden (Braun). Ist vielleicht ein Doppelsalz von Chlorid und Chromat (Gibbs und Genth).

**Luteokobaltchromatplatinchlorid**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2\text{CrO}_4 \cdot \text{Cl}_2 \cdot 2\text{PtCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ , aus einer Lsg. des Chromats durch  $\text{PtCl}_4$  gefällt; braungelbe, wölsl. Krystalle (Gibbs).

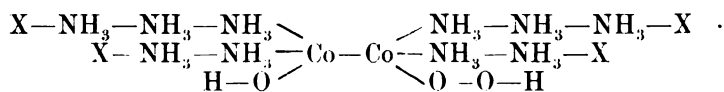
**Luteokobaltchromicyanid**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cr}(\text{CN})_6$  aus Luteochloridlsg. mit Chromicyankalium; goldglänzende Krystallnadeln (Gibbs).

**Luteokobaltkobaltidcyanid**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Co}(\text{CN})_6$ , nach Gibbs und Genth fleischfarbiger, nach Jörgensen glänzender kryst., braungelber Niederschlag mikroskopischer, rhombischer Prismen.

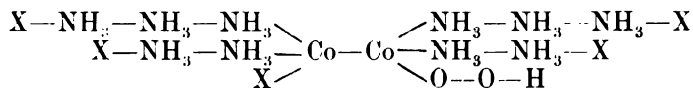
### Oxykobaltamine.

Unter Oxykobaltaminen oder Oxykobaltiaken wird eine Reihe von Verbindungen verstanden, welchen die Zusammensetzung  $[\text{Co}_2\text{O}_3\text{H}_2(\text{NH}_3)_{10}]\text{X}_4$  zukommt. Sie wurden zuerst von Gmelin beobachtet und eingehender von Frémy (A. 83. 227 und 289), welcher ihre empirische Zusammensetzung richtig ermittelte, später von Gibbs (Proc. Am. Ac. 11. 38) untersucht, welcher ihnen eine von der Frémy'schen Formel abweichende Zusammensetzung zuschrieb. So ist z. B. das Oxykobaltaminnitrat nach Gibbs  $\text{Co}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_{10}(\text{NO}_3)_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , nach Frémy  $\text{Co}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{NO}_3)_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Die neueste Untersuchung rührt von Vortmann (M. 1885. 404)

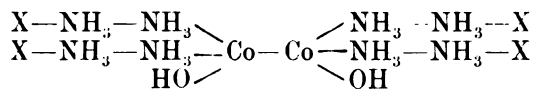
her. Dieser bestätigt die Formel von Frémy und drückt die Konstitution der Salze durch  $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{OH})(\text{OOH})]\text{X}_4$  aus. Darnach enthalten die Oxykobaltamine intraradikal ausser dem Metall,  $\text{NH}_3$  und  $\text{OH}$  den Wasserstoffsuperoxydrest  $-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ . Als Beweise für die Gegenwart des letzteren führt Vortmann, da Oxydationserscheinungen auch andere Kobaltamine zeigen, Reduktionserscheinungen an, welche auch dem  $\text{H}_2\text{O}_2$  zukommen: Kaliumpermanganat wird durch Oxykobaltaminsalze bei Gegenwart von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Entwicklung von  $\text{O}$  entfärbt; in der braunen, gemischten Lsg. von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  ruft eine Lsg. eines Oxykobaltaminsalzes die Bildung von Berlinerblau hervor; eine Lsg. von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird durch Oxykobaltaminsalze zu einem Chromsalze reduziert. Nach Frémy und nach Vortmann entstehen die Oxykobaltamine unmittelbar aus den Kobaltoammoniakverbindungen durch Aufnahme von  $\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Sie zerfallen durch Hitze oder in ammoniakalischer Lsg. bei gewöhnlicher T. in basische Tetraminsalze (Fuskokobaltsalze), welche durch Aufnahme von  $\text{NH}_3$  in Pentamin- und in Luteosalze übergehen, und scheinen somit die Muttersubstanzen sämtlicher Kobaltamine zu sein (Vortmann). Die Untersuchung von Vortmann hat ferner ergeben: die Oxykobaltamine liefern mit konz. Säuren rothgefärbte, saure Salze, von denen das Sulfat  $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{OH})(\text{OOH})](\text{SO}_4\text{H})_4$  das beständigste ist; mit verd. Säuren entstehen grüne Salze, welche ihrer Zusammensetzung nach als Anhydride der sauren Salze erscheinen: Anhydrooxykobaltaminsalze; so ist  $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{OOH})\text{Cl}]\text{Cl}_4$  das Anhydrid des sauren Salzes  $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{OOH})(\text{OH})]\text{Cl}_4 \cdot \text{HCl}$ ; in den Anhydrooxykobaltaminen ist einer von den fünf Säureresten direkt an  $\text{Co}$  gebunden anzunehmen; die Oxykobaltaminsalze verlieren beim Erhitzen mehr oder weniger leicht neben Hyperoxydsauerstoff und  $\text{H}_2\text{O}$  2 Mol.  $\text{NH}_3$ . Vortmann glaubt diese Eigenschaften der Oxykobaltamine und ihrer Derivate am besten durch die nachfolgenden Formeln zum Ausdrucke bringen zu können:



Oxykobaltaminsalze.



Anhydrooxykobaltaminsalze.



Basische Tetramin- (nach Vortmann Octamin-) Salze.

Die Vortmann'schen Beobachtungen und Interpretationen stehen sowohl in Bezug auf die Annahme von hexavalenten Doppelatomen des  $\text{Co}$  als auch bezüglich der Vertheilung der  $\text{NH}_3$ -Gruppen im Widerspruche mit Schlussfolgerungen, die sich aus Jörgensen's neuesten Erfahrungen über Kobaltaminverbindungen ziehen lassen.

**Oxykobaltaminchlorid**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{OH})(\text{OOH})]\text{Cl}_4$  (kurze Zeit neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet), wurde von Frémy durch Sättigung einer an der Luft oxydirten, ammoniakalischen Lsg. von  $\text{CoCl}_2$  mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , gemengt mit Luteokobaltchlorid, erhalten und nicht weiter untersucht. Vortmann löste 20 g kryst.  $\text{CoCl}_2$  in 50 ccm  $\text{NH}_3$  vom SG. 0,912 durch gelindes Erhitzen und leitete in die abgekühlte Flüss. Luft, bis das ausgeschiedene Kobaltoammoniumchlorid verschwunden war, das ist 2 bis 2,5 Stunden. Die braune Flüss. wurde mit festem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bis zur Sättigung versetzt, vom ungelösten Salmiak abfiltr. und das Filtr. mit viel Alk. versetzt. Anfangs schied sich das gesuchte Salz als flüss. Harz aus, wurde aber bei weiterem Zusatz von Alk. und anhaltendem Reiben mit dem Glasstabe als braunschwarze, krümelige Masse erhalten, welche nach mehrmaligem Schütteln mit immer neuen Mengen Alk., Filtriren und Pressen bis zu 2 Stunden über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet wurde. Hat man zur Fällung nicht zu viel Alk. genommen und filtr. man die abgegossene, alkoholische Flüss., so scheidet sich das Salz aus dem Filtr. nach einiger Zeit mitunter in grünlichbraunen, irisirenden Blättchen aus. Ausbeute ca. 66% vom Gewichte des  $\text{CoCl}_2$ . Verliert leicht beim Stehen im trockenen Zustande sowie in der wässerigen Lsg. 1 At. O und geht dadurch in schwerer lösl., bräunlichrothe Blättchen von nicht ganz genau ermittelter Zusammensetzung über, die sich weiterhin unter Verlust von  $2\text{NH}_3$  in Frémy's Fuskokobaltchlorid umzuwandeln scheinen. Liefert mit konz.  $\text{HCl}$  ein unbeständiges, saures, rothbraunes Chlorid, welches sich in der sauren Flüss. theilweise unter Entwicklung von O in Pentaminpurpureochlorid, theilweise in grünes Anhydrooxykobaltaminchlorid umwandelt. Gegen Ende der Einwirkung wird auch Chlorigeruch wahrgenommen.

**Anhydrooxykobaltaminchlorid**  $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{OOH})\text{Cl}]\text{Cl}_4 + \text{H}_2\text{O}$  entsteht ausserdem beim Behandeln des Oxykobaltaminsulfats oder -nitrats mit halbverd.  $\text{HCl}$  und beim Eintragen der angesäuerten, wässerigen Lsgn. des Anhydrooxykobaltaminsulfats oder -nitrats in konz.  $\text{HCl}$ . Maquenne hat dasselbe Salz (C. r. 96. 344) aus dem entsprechenden Sulfate durch Umsetzung mit  $\text{BaCl}_2$  erhalten. Er sieht beide Verbindungen für saure Oxykobaltaminsalze im Sinne von Frémy an, demnach das Chlorid für  $\text{Co}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{Cl}_4 \cdot \text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Das salzsaure Anhydrooxykobaltamin löst sich in  $\text{H}_2\text{O}$  leicht mit blaugrüner Farbe und zersetzt sich in wässriger Lsg. nach wenigen Minuten. Aus der heiss bereiteten Lsg. in verd.  $\text{HCl}$  scheidet es sich beim Erkalten in langen, grünen Nadeln aus. Aus seinen konzentrirteren Lsgn. wird es durch konz.  $\text{HCl}$  sowie durch Alk. als hellgrüner Niederschlag kleiner, verfilzter Nadeln gefällt. An der Luft ist es beständig. Bei  $110^\circ$  verliert es  $\text{H}_2\text{O}$  und 2 Mol.  $\text{NH}_3$  und wird roth. Geringe Verunreinigungen bewirken, dass es sich auch bei gewöhnlicher T. nach einiger Zeit röthet, wobei stets schwacher Geruch nach  $\text{NH}_3$  wahrzunehmen ist. Nach Vortmann ist diese Veränderung namentlich durch die Gegenwart kleiner Mengen freier  $\text{HCl}$ , nach Maquenne auch durch Spuren von Alk. bedingt. Vortmann meint, dass das rothe Salz durch einen Reduktionsvorgang entstehe und  $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{Cl}(\text{OH})]\text{Cl}_4$  sei, obzwar die Analyse eines solchen Präparates nur in der Chlorzahl mit dem von der Formel geforderten Werthe übereinstimmt. Das rothe Salz löst sich in  $\text{H}_2\text{O}$  mit blassrother Farbe und lässt auf Zusatz von  $\text{HCl}$  nur Pentaminpurpureochlorid fallen. Sublimatlg. gibt damit einen

blassrothen, flockigen Niederschlag, welcher sich auf Zusatz einiger Tropfen Essigsäure beim Erwärmen löst und beim Erkalten in kleinen, bräunlichgelben Kryst. abscheidet. Durch anhaltendes Kochen der salzsauren Lsg. des Anhydrooxykobaltaminchlorids, rascher bei Zusatz reduzierend wirkender Körper wie  $\text{SO}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{SnCl}_2$ , Alk., Weinsäure entsteht Pentaminpurpureochlorid, jedoch immer auch Kobaltosalz und wird freier O entwickelt.

**Quecksilberchloridverbindung des Anhydrochlorids**  $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{OOH})\text{Cl}]\text{Cl}_4 \cdot 3\text{HgCl}_2$ , dunkelgrüner, schwerer Niederschlag, aus sehr verd. heisser  $\text{HCl}$  umkryst., kryst. Pulver von der Farbe des geglühten  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . In Lsg. von  $\text{HgCl}_2$  ganz unlösl.

**Platinchloridverbindung des Anhydrochlorids**  $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{OOH})\text{Cl}]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{PtCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  fällt in kleinen, gelbgrünen Krystallnadeln; nach Umkryst. aus verd.  $\text{HCl}$  gelblichgrüne Prismen. Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Verfärbung in Braunroth.

**Oxykobaltaminsulfat**  $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{OH})(\text{OOH})](\text{SO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  erhält man nach Frémy nur bei gemässiger Einwirkung von Luft auf eine ammoniakalische Kobaltsulfatlsg. Nach Vortmann bildet es sich noch leichter als das analoge Nitrat: 20 g kryst.  $\text{CoSO}_4$  wurden in wenig heissem  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, die Lsg. in 100 ccm  $\text{NH}_3$  vom SG. 0,912 eingegossen, bis zur vollständigen Lsg. gelinde erh., dann abgekühlt und Luft durchgesaugt. Man bemerkt sofort an der Oberfläche der Flüss. und an den Gefässwänden das Auftreten der Verbindung in kleinen, dunkelgrünen Krystallen. Ende der Oxydation nach 2 Stunden. Man unterbricht den Luftstrom, da das Oxykobaltaminsulfat sich sonst und zwar weit rascher als das Nitrat zersetzen würde. Es wird auf dem Filter mit  $\text{NH}_3$ , in welchem es wenig lösl. ist, gewaschen, bis das Filtr. nahezu farblos abläuft, abgesaugt, abgepresst und 2 bis 3 Stunden neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Bei 110 bis 120° wird das Salz unter Verlust von  $2\text{NH}_3$ , des Hyperoxydwasserstoffs und von  $3\text{H}_2\text{O}$  braunroth und besteht dann wesentlich aus Frémy's Fuskokobaltsulfat  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{SO}_4$ . Dieselbe Zersetzung erleidet es, wenn man es in der Flüss., in welcher es sich gebildet hat, durch einen länger andauernden Luftstrom zersetzt, was auch Frémy beobachtet hat. Bei der Einwirkung von Luft auf eine verd., ammoniakalische Kobaltsulfatlsg. bildet sich zwar gleichfalls das Oxykobaltaminsalz, es bleibt jedoch in der Flüss. gelöst und wird wieder zersetzt. Die Flüss. scheidet sehr bald ölartige, rothbraune Tropfen, wahrscheinlich von Fuskokobaltsulfat aus, welche nach etwa 12stündiger Luftwirkung verschwinden. Nach 2 bis 3 Tagen ist fast nur Luteo- und Roseokobaltsulfat vorhanden.

**Saures Oxykobaltaminsulfat**  $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{OH})(\text{OOH})](\text{SO}_4\text{H})_1$  erhielt Vortmann durch Eintragen von fein gepulvertem, neutralem Oxykobaltaminsulfat in mit dem gleichen Vol.  $\text{H}_2\text{O}$  verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Nach 5 bis 6 Minuten wurde das Salz auf dem Filter mit ebensolcher  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sodann mit Alk. gewaschen und über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Verwendet man eine Mischung von gleichen Vol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Alk. und  $\text{H}_2\text{O}$ , so erhält man dasselbe Salz, jedoch mit 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Zinnoberroth, bleibt bei 10 bis 13° ohne Veränderung, bei 20° wird es bereits grün unter Bildung des Anhydrosalzes. Durch  $\text{H}_2\text{O}$  wird es sofort unter lebhafter Entwicklung von O in  $\text{CoSO}_4$  neben wenig irgend eines Kobaltaminsalzes, durch kochendes  $\text{H}_2\text{O}$  ausschliesslich in  $\text{CoSO}_4$  übergeführt.

Vortmann hat **zwei saure Anhydrooxykobaltaminsulfate** dargestellt: a)  $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{OOH})_2](\text{SO}_4)_5 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  und b)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_{10}(\text{OOH})_2](\text{SO}_4)_5 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . a) wird erhalten, indem man zu einer kaltges. Lsg. von Kaliumpermanganat das gleiche Vol. verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 5) und dann unter Umschwenken nach und nach Oxykobaltaminsulfat hinzufügt, bis — unter Aufbrausen — die rothe Färbung der Mischung verschwunden ist, dann aufkocht und sofort von etwas ausgeschiedenem Kobalthydroxyd abfiltr. Das Filtr. scheidet beim Erkalten bis 1 cm lange, dunkelblaugrüne, nahezu schwarze, flache Prismen aus. Sie werden mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dann mit Alk. gewaschen und an der Luft getrocknet. Das Salz verliert, ohne sein Aussehen zu ändern, bei  $110^\circ$  nur  $\text{H}_2\text{O}$ . Oberhalb  $130^\circ$  beginnt es  $\text{NH}_3$  abzugeben und wird dann allmählich violett. Die Gewichtsverminderung bei  $150^\circ$  entspricht einem Verluste von  $2\text{H}_2\text{O}$  und  $4\text{NH}_3$ . — Das Salz b) erhält man aus a) durch Umkryst. aus verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Verhält sich oberhalb  $130^\circ$  wie Salz a). Maquenne erhielt durch Eintragen von Oxykobaltaminsulfat in ein Gemenge gleicher Vol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. und darauffolgendes Verdünnen mit Chlorwasser einen Körper, dem er die Formel  $\text{Co}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{SO}_4)_2\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$  zuschreibt und den er für ein saures Oxykobaltaminsulfat ansieht. Maquenne's Salz ist jedoch nach Vortmann gleichfalls ein saures Anhydrooxykobaltaminsulfat.

Das **neutrale Anhydrooxykobaltaminsulfat**  $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{OOH})_2](\text{SO}_4)_5 + 8\text{H}_2\text{O}$  kann durch weiteres Umkryst. des sauren Salzes aus sehr verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gewonnen werden. Besser wird es jedoch aus dem Oxykobaltaminnitrat dargestellt. Dieses wird durch Eintragen in ein abgekühltes Gemenge gleicher Vol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , mehrstündiges Stehenlassen und Verdünnen mit dem gleichen Vol.  $\text{H}_2\text{O}$  in ein saures Nitratosulfat umgewandelt, welches schliesslich durch mehrmaliges Umkryst. aus sehr verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in das neutrale Anhydrooxykobaltaminsulfat übergeht. Die neutrale Verbindung ist heller grün als das saure Salz und wie dieses in  $\text{H}_2\text{O}$  wösl. Bis  $120^\circ$  erh., ändert es sein Aussehen nicht. Oberhalb  $130^\circ$  verliert es  $\text{NH}_3$  und wird violett. Diese Veränderung scheint sich erst gegen  $170^\circ$  zu vollenden. Die dann eingetretene Gewichtsverminderung entspricht einem Verluste von  $8\text{H}_2\text{O} + 4\text{NH}_3$ .

**Salzsaures Oxykobaltaminchloridsulfat**  $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{OH})(\text{OOH})](\text{SO}_4)_2\text{Cl}_2 + 4\text{HCl}$  wurde durch Eintragen des Oxykobaltaminsulfats in konz.  $\text{HCl}$  erhalten.

**Anhydrooxykobaltaminchloridsulfat**  $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{OOH})\text{Cl}](\text{SO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht bei Behandlung des Oxykobaltaminchlorids mit einem Gemenge gleicher Raumtheile von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; grasgrün.

**Oxykobaltaminnitrat**  $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{OH})(\text{OOH})](\text{NO}_3)_4 + \text{H}_2\text{O}$  ist nach Frémy das am leichtesten darstellbare Salz der Oxykobaltaminreihe. Er erhielt es durch Einwirkung von Luft auf eine ammoniakalische Lsg. von  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ . Gibbs fand die Gegenwart von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  vorthellhaft. Vortmann löste 20 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  in 10 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ , trug in 100 ccm  $\text{NH}_3$  vom SG. 0,938 ein, erh. bis zum beginnenden Sieden, filtr. und saugte durch die abgekühlte Lsg. einen mässig starken Luftstrom durch, bis nach 2 bis 3 Stunden die Abscheidung des Salzes beendet war. Das kryst. abgeschiedene Produkt wurde filtr., einmal mit starkem  $\text{NH}_3$ , schliesslich mit Alk. gewaschen und einige Stunden über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ge-

trocknet. Dunkelbraune, nahezu schwarze, bis 0,5 cm lange Prismen. Ausbeute 9 g aus 20 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ . Bei Anwendung vom gleichen Gewichte  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  stieg die Ausbeute aufs Doppelte, doch ist ein 10stündiges Durchsaugen von Luft nöthig und ist das Produkt kleiner kryst. Das Salz verliert in trockenem Raume schon bei gewöhnlicher T.  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  und nimmt eine cantharidengrüne Farbe an. Beim Liegen an freier Luft verwandelt es sich in ein lockeres schwarzes Pulver. Auf  $110^\circ$  erh., verliert es seinen hyperoxydischen O,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $2\text{NH}_3$  und lässt einen rothbraunen Rückstand, welcher sich bei  $130$  bis  $140^\circ$  unter Feuererscheinung zu schwarzem Kobaltoxyd und gasförmigen Produkten zersetzt. Das bei  $110^\circ$  erhaltene rothbraune Produkt löst sich theilweise in  $\text{H}_2\text{O}$  mit gelbbrauner Farbe und lässt auf Zusatz von  $\text{HCl}$  gelbes  $\gamma$ -Pentaminroseochlorid fallen, welches übrigens auch aus Oxykobaltaminchloridslg. beim Füllen mit  $\text{HCl}$  neben dem Anhydrochlorid entsteht. Der in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. Theil des auf  $110^\circ$  erh. Produktes besteht aus Kobalthydroxyd, Pentamin- und Luteokobaltnitrat. Die Zersetzung bei  $110^\circ$  verläuft daher nach:

1.  $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{OH})(\text{OOH})](\text{NO}_3)_4 = 2[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})](\text{NO}_3)_2 + \text{O}.$
2.  $6[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})](\text{NO}_3)_2 = 4[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3 + \text{Co}_2(\text{OH})_6.$
3.  $10[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})](\text{NO}_3)_2 = 4[\text{Co}(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_3 + 4[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})](\text{NO}_3)_2 + \text{Co}_2(\text{OH})_6.$

bleibt das Oxykobaltaminnitrat, nachdem es entstanden, in der Reaktionsflüss. der Wirkung der Luft in lose verschlossenem Gefässe ausgesetzt, so beginnt nach 2 bis 3 Tagen die Bildung von Luteosalz, welche nach 7 Tagen beendigt ist. Das Filtr. von dieser gelben, kryst. Ausscheidung lässt auf Zusatz von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Alk. bis zur bleibenden Trübung ein Gemenge von Roseokobaltsulfat und von Vortmann's kryst. Fuskokobaltsulfat  $2\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{SO}_4\} + 3\text{H}_2\text{O}$ , auf weiteren Alk.-Zusatz Roseokobaltsulfat, als nächste durch Alk. abscheidbare Fraktion einen braunen Syrup fallen, welcher in  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und von etwas Vortmann'schem Fuskokobaltsulfat abfiltr., nach Uebersättigen mit  $\text{HCl}$  im Verlaufe mehrerer Stunden das Salz  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_7\text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (?) abscheidet. Dieses noch nicht genügend untersuchte Chlorid unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung nur durch ein Plus von 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  von Rose's Melanokobaltchlorid, ist aber zum Unterschiede von diesem anders kryst. und gefärbt und liefert nicht das für das Melanochlorid charakteristische Quecksilberchloriddoppelsalz, verhält sich auch abweichend gegen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Saures Oxykobaltaminnitrat**  $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{OH})(\text{OOH})](\text{NO}_3)_4 \cdot \text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  wird durch Eintragen von feingepulvertem Oxykobaltaminnitrat in konz.  $\text{HNO}_3$  nach  $\frac{1}{2}$ stündiger Einwirkung, Filtriren, Ausbreiten auf Thon und Trockenpressen zwischen Filtrirpapier als bräunlichrothes Pulver erhalten, welches bald nach dem Trocknen unter Ausstossung saurer Dämpfe sich grün färbt (Bildung des Anhydronitrats).

**Salpetersaures Oxykobaltaminnitratsulfat**  $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{OH})(\text{OOH})].\text{SO}_4.(\text{NO}_3)_2.4\text{HNO}_3$  wird durch Eintragen von Oxykobaltaminsulfat in  $\text{HNO}_3$  erhalten.

**Salzsaures Oxykobaltaminchloridnitrat**  $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{OH})(\text{OOH})](\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2.4\text{HCl}$  entsteht durch Einwirkung von konz.  $\text{HCl}$  auf Oxykobaltaminnitrat.



Diese gemischten sauren Salze sind bräunlich violett und zersetzen sich in trockenem Zustande sehr rasch unter Grünfärbung. Das saure Nitratsulfat stösst dabei Dämpfe von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  aus und entwickelt O.

**Anhydrooxykobaltaminnitrat**  $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{OOH})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Oxykobaltaminnitrat wird in ein Gemenge gleicher Vol. konz.  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  eingetragen, nach einiger Zeit bis eben zur vollständigen Lsg. gelinde erwärmt und die blauviolette Flüss. abgekühlt, dabei scheidet sich die Verbindung als blaugrauer, feinkryst. Niederschlag ab, während etwas Resekobaltnitrat in Lsg. bleibt und sich erst nach längerem Stehen abscheidet. Das Anhydronitrat bildet aus  $\text{HNO}_3$  enthaltendem  $\text{H}_2\text{O}$  umkryst. lange, lauchgrüne, bei Gaslicht schön grasgrüne Nadeln, ist in reinem  $\text{H}_2\text{O}$  wenig mit grüner Farbe lösl. und zersetzt sich darin unter Entwicklung von O und Abscheidung von  $\text{Co}_2(\text{OH})_6$  schon nach wenigen Minuten. In säurehaltiger Lsg. kann es ohne nennenswerthe Zersetzung andauernd gekocht werden. Bei 100 bis 120° wird die trockene Verbindung unter Verlust von  $\text{NH}_3$  zunächst violett, dann blassroth und liefert in diesem Zustande eine gelbrothe, wässrige Lsg., welche mit  $\text{HCl}$  zuerst Pentaminpurpureo-, dann Luteokobaltchlorid fallen lässt. Der Gewichtsverlust bei 110° entspricht der Abgabe von  $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 + \text{O}$ , der Gewichtsverlust bei 120° der von  $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ .

**Anhydrooxykobaltaminchloridnitrate.** a)  $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{OOH})\text{Cl}]4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  wird aus einer Lsg. des Anhydrochlorids in verd.  $\text{HCl}$  durch  $\text{HNO}_3$  gefällt; lauchgrüne Prismen. — b)  $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{OOH})\text{Cl}](\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Einwirkung von  $\text{HCl}$  auf Oxykobaltaminnitrat; gleicht äusserlich dem Chloridnitrate a), ist in  $\text{H}_2\text{O}$  etwas löslicher als dieses.

**Schwefelsaures Anhydrooxykobaltaminnitratsulfat**  $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{OOH})(\text{NO}_3)](\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Die Bildung dieser Verbindung wurde bereits bei der Darstellung des neutralen Anhydrosulfats (S. 460) beschrieben.

**Anhydrooxykobaltaminbichromat**  $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{OOH})]_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_5 + 8\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Fällung einer Lsg. von Anhydrochlorid in verd.  $\text{HNO}_3$  mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  als sehr schwer lösl. Niederschlag von gelbgrüner Farbe.

Als Kobaltiamine, welche bisher in keiner der aufgezählten Reihen unterzubringen sind, seien noch die folgenden angeführt.

**Kobaltoxychloridammoniak** („Chlorhydrate de Fuscocobaltique grenu“)  $\text{Co}_3(\text{NH}_3)_2\text{O}_3\text{Cl}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  siehe S. 429.

**Rose's „schwarzes Salz“, Melanokobaltchlorid Vortmann's**  $\text{Co}_3\text{Cl}_2\text{O}_3\text{N}_{32}\text{H}_{92}$  (Rose),  $\text{Co}_2\text{Cl}_6\text{Co}_2\text{OCl}_4(\text{NH}_3)_4$  (Jörgensen in Gmelin-Kraut [1875] 3. 490),  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_4\text{O}$  (Gibbs),  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_4\text{NH}_2\text{Cl}$  (Vortmann, B. 1877. 1455 und B. 1882. 1901),  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_5\text{NH}_2$  (Michaelis, Lehrb. [1889] 4. 966). Ist nach Rose in allen Niederschlägen enthalten, welche durch starke kalte  $\text{HCl}$  in oxydirten ammoniakalischen Kobaltosalzlösgn. hervorgerufen werden. Rose scheidet aus der nur wenig freies  $\text{NH}_3$  enthaltenden oxydirten Kobaltlsg. durch  $\text{HCl}$  Pentaminkobaltchlorid ab, filtr. nach einer Stunde in konz.  $\text{HCl}$  hinein und wäscht das ausfallende schwarze Salz mit  $\text{H}_2\text{O}$  und schliesslich mit Alk. Vortmann löst 50 g  $\text{CoCl}_2$  in möglichst wenig heissem  $\text{H}_2\text{O}$ , versetzt mit

250 ccm starkem  $\text{NH}_3$ , kocht auf, filtr., lässt 20 Stunden stehen, kocht auf und fällt nach dem Erkalten mit konz.  $\text{HCl}$ . Der dunkelbraun-rote Niederschlag, aus Pentaminroseo- und schwarzem Salz bestehend, wird von ersterem durch wiederholtes Schütteln mit halbverd.  $\text{HCl}$  befreit und das zurückbleibende Melanokobaltchlorid mit absolutem Alk. gewaschen. Ausbeute bis 10% vom Gewichte des  $\text{CoCl}_2$ . Grauviolette, durchscheinende Krystalle, prismatisch oder auch octaëdrisch, zwischen || Nicols blau, zwischen + Nicols gelbbraun (Rose), neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet dunkelgrauviolett, bei  $110^\circ$  getrocknet grünschwarz, ebenso nach Schütteln mit starkem Alk. Löst sich in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , auch bei Gegenwart von wenig  $\text{HCl}$ , sehr schwer und mit nelkenbrauner Farbe. Die braunschwarze Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entwickelt in der Kälte  $\text{HCl}$  und schon bei gelindem Erhitzen  $\text{N}$ , wird pfirsichblüthroth und enthält nun  $\text{CoSO}_4$  (Vortmann). Bei längerem Stehen oder auch beim Erwärmen der wässrigen Lsg. macht sich der Geruch von Chlorstickstoff bemerkbar und tritt Rothfärbung unter Bildung von Pentaminkobaltchlorid auf (Rose). Die Rothfärbung rührt von der Bildung einer basischen Verbindung  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6\text{NH}_2\text{ClCl}_2(\text{OH})_2$  her (Vortmann). Durch verd.  $\text{HCl}$  wird beim Erhitzen  $\text{Cl}$  frei; konz.  $\text{HCl}$  verändert die Verbindung in der Kälte nicht merklich, erst beim Kochen färbt sie sich schwach blau. Verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst in der Kälte nur wenig und zersetzt das Salz in der Hitze unter Rothfärbung. Konz.  $\text{HNO}_3$  bewirkt vollständige Zersetzung (Rose).

Die braune Lsg. des Melanochlorids wird durch  $\text{HgCl}_2$  nicht gefällt, die kalte rothgewordene liefert eine Fällung blassrother Nadeln,  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6\text{NH}_2\text{ClCl}_2(\text{OH})_2 \cdot 3\text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Das Quecksilbersalz ist in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  schwer, in warmem, salzsaurem  $\text{H}_2\text{O}$  ziemlich lösl. und scheidet sich beim Erkalten in grösseren, schwach bräunlichrothen Krystallen aus (Vortmann).

**Platindoppelsalze.** a)  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6 \cdot \text{NH}_2\text{Cl} \cdot \text{Cl}_4 \cdot \text{PtCl}_4$  fällt aus der frisch bereiteten Lsg. des schwarzen Salzes als braunschwarzer Niederschlag, — b)  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6\text{NH}_2\text{Cl}(\text{OH})_2\text{Cl}_2\text{PtCl}_4$  aus der rothgewordenen als rothbrauner Niederschlag.

**Melanokobaltchloridbichromat**  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6\text{NH}_2(\text{Cl} \cdot \text{Cl}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$  fällt aus der braunen Lsg. des Melanochlorids durch  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  als dunkelbrauner, lockerer Niederschlag heraus. In heissem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., jedoch wahrscheinlich nicht unverändert, obzwar es beim Erkalten mit dem früheren Aussehen wieder herausfällt.

**Kobaltonitrit**, nur in Lsg. bekannt (?), wie sie aus  $\text{CoSO}_4$  und  $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$  erhalten wird (Lang, J. 1862. 99; Hampe, A. 125. 343); verwandelt sich beim Verdunsten im Vakuum unter Verlust von  $\text{NO}$  in

**Kobaltokobaltinitrit** (?), einen blätterig-kryst., rothen Rückstand (Hampe); bei gelindem Erwärmen, gleichfalls unter Entwicklung von  $\text{NO}$ , in

**Kobaltinitrit** (?), welches sich in schwarzbraunen Krusten oder kleinen Kryst. aus der Flüss. abscheidet (Lang) und nach Hampe ein sehr basisches Kobaltinitrit ist.

**Kobaltokaliumnitrit.** a)  $3\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot 6\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (?) scheidet sich allmählich in kleinen, mikroskopischen, gelben Würfeln aus neutraler

Lsg. von  $\text{CoCl}_2$  auf Zusatz eines Ueberschusses von  $\text{KNO}_2$  aus (Erdmann, J. pr. 97. 397). Unlös. in kaltem, lösl. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  mit rother Farbe, wösl. mit violetter Farbe in Kaliumacetat. Bezüglich der Konstitution siehe Braun (Fr. 7. 330) und Blomstrand (Chemie der Jetztzeit, Heidelberg 1869. 414). Die Bildung der Verbindung findet ohne Mitwirkung des O der Luft (Erdmann, Sadtler J. 1870. 345) statt (dagegen Stromeyer, J. 8. 409; A. 96. 220).

b)  $2\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , schwarzer, dann grüner Niederschlag gut ausgebildeter Würfel, wird aus heisser Lsg. von  $\text{CoCl}_2$  durch verd. Lsg. von  $\text{KNO}_2$  gefällt (Sadtler l. c.).

c)  $\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  fällt als gelber, flockiger Niederschlag beim Mischen heisser konz. Lsgn. von  $\text{CoCl}_2$  und  $\text{KNO}_2$  (Sadtler l. c.).

**Kobaltokaliumcalciumnitrit**  $\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{KNO}_2 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  entsteht auf Zusatz von überschüssigem  $\text{KNO}_2$  zu einer Mischung konz. Lsgn. von  $\text{CoCl}_2$  und  $\text{CaCl}_2$  als schwarzgrüner, kryst. Niederschlag (Erdmann l. c.).

**Kobaltokaliumstrontiumnitrit**  $\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{KNO}_2 \cdot \text{Sr}(\text{NO}_2)_2$ , tief grüner kryst. Niederschlag; Bildung wie bei der analogen Ca-Verbindung. Wird beim Abfiltriren und Abpressen theilweise gelb, ohne O aufzunehmen. Durch (auch O-freies)  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht ein gelbes Salz und eine rothe Lsg., die beim Abdampfen eine dunkelgrüne Masse hinterlässt (Erdmann).

**Kobaltokaliumbaryumnitrit**  $\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{KNO}_2 \cdot \text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ , wie das vorhergehende Salz (Erdmann).

**Kobaltikaliumnitrit**  $\text{Co}_2(\text{NO}_2)_6 \cdot 6\text{KNO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , von Fischer (P. A. 74. 124) durch Fällung einer — wohl sauren — Kobaltlsg. mit  $\text{KNO}_2$  zuerst dargestellt, von St. Evre (C. r. 33. 166) aus  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{KNO}_2$  bei Gegenwart freier  $\text{HNO}_3$ . Nach Stromeyer (A. 96. 220) und Erdmann fügt man am besten den gemischten Lsgn. eines Kobaltsalzes und des überschüssigen  $\text{KNO}_2$  so viel Essigsäure zu, dass sich salpetrige Säure entwickelt und die Flüss. auch nach beendeter Fällung noch sauer ist. Während der allmählichen Bildung des Salzes findet Entwicklung von NO statt:  $2\text{CoCl}_2 + 10\text{KNO}_2 + 4\text{HNO}_3 = \text{Co}_2\text{K}_6(\text{NO}_2)_{12} + 4\text{KCl} + 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Der gelbe, in  $\text{H}_2\text{O}$  etwas lösl. Niederschlag wird zweckmässig mit einer Lsg. von Kaliumacetat und dann mit 30%igem Alk. gewaschen (Stromeyer). St. Evre (C. r. 35. 552) erhielt das Salz auch durch Einwirkung von NO auf mit einem geringen Ueberschusse von KOH gefällte Lsg. von  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  oder indem er in eine Mischung des durch KOH aus  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  gefällten Niederschlages mit  $\text{KNO}_2$  verd.  $\text{HNO}_3$  in dünnem Strahle einfliessen liess. Glänzend gelber, aus mikroskopischen vierseitigen Prismen mit Pyramidenflächen (St. Evre), aus farrenkrautähnlichen oder auch zu vier- und sechsstrahligen Sternen gruppirten Blättchen bestehender Niederschlag, wösl. in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , unlösl. in Alk. und Ae, nur spurenweise lösl. in  $\text{CS}_2$  (? St. Evre), in Lsgn. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder  $\text{NaCl}$  etwas löslicher als in  $\text{H}_2\text{O}$ , unlösl. selbst in der Hitze in konzentrirteren Lsgn. von  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  (Stromeyer). Heisses  $\text{H}_2\text{O}$  löst spärlich, nach St. Evre unter Zersetzung, nach Stromeyer zu einer röthlichen Flüss., welche mit KOH  $\text{Co}_2(\text{OH})_6$  fallen lässt und beim Abdampfen das unveränderte (Erdmann) oder ein anderes citronengelbes (St. Evre) Salz hinterlässt. Nur sehr konz. Kalilauge, leichter NaOH, Kalk- und Barytwasser zersetzen die Ver-

bindung in der Wärme bei Luftabschluss zu  $\text{NaNO}_2$  bzw.  $\text{Ba(NO}_2)_2$  oder  $\text{Ca(NO}_2)_2$  und  $\text{Co}_2(\text{OH})_6$  (Braun). Sonstige Zersetzungen siehe bei Braun (Fr. 7. 313), St. Evre, Stromeyer, Erdmann; über die Anwendung zur Trennung von Co, Ni u. s. w. bei Stromeyer, Fischer, Gibbs und Genth (A. 104. 309), Rose (P. A. 110. 411), Gauhe (Fr. 4. 53, 5. 74); über die Zusammensetzung St. Evre, Stromeyer, Braun (Fr. 6. 42), Sadtler und Blomstrand (Chemie der Jetztzeit, Heidelberg 1869. 415). Sadtler fand je nach der Konzentration der Flüss. bei der Darstellung in dem Salze den  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt zwischen 0 und 4 Mol. variierend. Die geringe Uebereinstimmung in den von verschiedenen Forschern herrührenden Analysen rührt nach Blomstrand vom mehr oder weniger sauren Zustande der Flüss. während der Fällung her.

Das Kobaltkaliumnitrit kann als Malerfarbe verwendet werden.

**Kobaltinatriumnitrit.** a)  $\text{Co}_2(\text{NO}_2)_6 \cdot 4\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  erhielt Sadtler (Sill. [2] 49. 196) durch Zusatz von überschüssigem sehr konz.  $\text{NaNO}_2$  zu einer mit Essigsäure angesäuerten Lsg. von  $\text{CoCl}_2$  als gelbbraune Ausscheidung, und aus der Mutterlauge, nachdem die Entwicklung von NO nachgelassen, auf weiteren Zusatz von  $\text{NaNO}_2$ .

b)  $\text{Co}_2(\text{NO}_2)_6 \cdot 6\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , gelbe, schwer zu reinigende Fällung.

**Kobaltkaliumbleinitrit**  $2\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{PbO} + 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht nach Stromeyer durch Zusammenbringen der Lsgn. von 3 MG.  $\text{Pb(NO}_3)_2$  oder  $\text{Pb(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und 1 MG.  $\text{CoSO}_4$ , Filtr. und Zusatz von  $\text{KNO}_2$  und Essigsäure oder  $\text{HNO}_3$  zum Filtr.

**Neutrales Kobaltonitrat**  $\text{Co(NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Lösen von Co,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_2(\text{OH})_6$ ,  $\text{CoCO}_3$  in  $\text{HNO}_3$  und scheidet sich bei langsamem Verdunsten oder Erkalten der konz. Lsg. in rothen Säulen oder monoklinen Tafeln oder als verworrene Krystallmasse aus (Millon, C. r. 14. 905; Marignac, J. 1856. 398). In feuchter Luft zerfließlich (Millon), in trockener haltbar (Marignac). Schmilzt unter  $100^\circ$  zu einer bei stärkerem Erhitzen dicklich und grün werdenden Flüss., welche bei weiterer Steigerung der T. Stickoxyde entwickelt und  $\text{Co}_2\text{O}_3$  hinterlässt. SG. 1,83 (Marignac). Verliert im Vakuum neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Frémy).

**Basische Kobaltonitrate.** a)  $6\text{CoO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  entsteht als blauer Niederschlag auf Zusatz von überschüssigem  $\text{NH}_3$  zu einer Lsg. von  $\text{Co(NO}_3)_2$  bei völligem Ausschluss der Luft. Wird an der Luft durch Oxydation grün, dann gelb (Winkelblech, A. 13. 155).

b)  $4\text{CoO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  erhielt Habermann in analoger Weise bei Anwendung heisser Lsgn. (M. 5. 432).

**Kobaltonitratammoniak**  $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$  fällt unmittelbar nachdem sich bei Zusatz von überschüssigem  $\text{NH}_3$  das blaue, basische Nitrat zu einer weinrothen Flüss. gelöst, in Form rosenrother Krystalle, welche rasch zwischen Papier gepresst und im Vakuum getrocknet werden. Nimmt an der Luft unter Bräunung O auf, wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  zu basischem Kobaltonitrat zersetzt (Frémy, A. ch. [3] 35. 257; vergl. Thénard, Scher. J. 10. 426).

## Kobalt und Phosphor.

**Kobaltphosphide.** a)  $\text{Co}_3\text{P}_3$  erhielt Schrötter (A. W. 2. 304; J. 1849. 246) durch Ueberleiten von P-Dampf über eben rothglühendes, mittelst H reduziertes Co als kryst., weissgraue Masse von starkem Metallglanze und SG. 5,62. Die Vereinigung von P und Co fand unter schwacher Feuererscheinung statt.

b)  $\text{Co}_3\text{P}_2$  erhielt Rose (P. A. 24. 332) durch Glühen von  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  im H-Strome als schwarzes Pulver, als graue, nicht in HCl, leicht in  $\text{HNO}_3$  lösl. Substanz bei Einwirkung von  $\text{PH}_3$  auf erh.  $\text{CoCl}_2$ .

Pelletier gewann durch Glühen von 1 Thl. Co mit 1 Thl. glasieriger Phosphorsäure und 0,06 Kohle eine bläulichweisse, metallglänzende, spröde Masse von nadelig-kryst. Struktur mit 6% P und eine ähnliche Substanz, indem er mit glühendem Co Stücke von P zusammenbrachte. Berthier stellte ein leicht schmelzbares, sehr sprödes, weisses, nicht magnetisches Kobaltphosphid dar, indem er ein Gemenge von 7 Thln. Co oder  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 10 Thln. Knochenasche, 5 Thln. Quarz und 1 Thl. Kohle 1 Stunde im Gebläsefeuer erh. In den Höhlungen der geschmolzenen Masse fanden sich mitunter nadelförmige Krystalle.

**Kobaltohypophosphit**  $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  aus  $\text{Co}(\text{OH})_2$  und der wässrigen Säure (Rose, P. A. 12. 87) oder aus  $\text{CoSO}_4$  und  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  (Wurtz, A. ch. [3] 16. 197). Die erhaltenen Lsgn. werden im Vakuum verdampft. Rothe, an der Luft verwitternde Octaëder, isomorph mit dem analogen Mg-Salze. Entwickelt beim Erhitzen  $\text{PH}_3$  und H und hinterlässt einen Rückstand von der beiläufigen Zusammensetzung  $5\text{CoO} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ .

**Kobaltocalciumhypophosphit**  $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Ueberschüssige Lsg. von  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  wird mit  $\text{CoC}_2\text{O}_4$  gekocht, das Filtr. vom  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  bis zur Kryst. eingedampft. Scheidet sich beim Erkalten als rothe, leicht verwitternde Octaëder aus (Rose, P. A. 12. 295).

**Kobaltophosphit**  $\text{CoHPO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . blassrother Niederschlag durch Ammoniumphosphit aus  $\text{CoCl}_2$  (Rose, P. A. 9. 40) oder Eintragen von Kobaltokarbonat in die Lsg. von  $\text{PCl}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$ , partielles Neutralisiren mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Erhitzen der Flüss. Wird beim Erhitzen auf  $250^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$ -frei und blau. Gibt beim Glühen P-freien H und hinterlässt CoP und Kobaltopyrophosphat:  $7\text{CoHPO}_3 = 7\text{H} + \text{CoP} + 3\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (Rammelsberg, P. A. 131. 372).

**Neutrales Kobaltoorthophosphat**  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  wird durch Erhitzen des sekundären Orthophosphats mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $250^\circ$  oder des primären mit  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  (Debray, A. ch. 61. 438) oder aus Kobaltoammoniumphosphat durch Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Chancel, Précis d'analyse chim. Paris 1862. 1. 263), in diesem Falle immer  $\text{NH}_3$ -haltig (Debray, J. 1864. 130), gewonnen. Mit 8 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  erhält man es durch Fällung von  $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  mit Alk. (Reynoso, C. r. 34. 795), auch ist es im rosenrothen Kobaltoorthophosphat des Handels, dem „sächsischen Kobaltoxyd P.K.O.“, enthalten (Reitler, Pharm. Viertelj. 7. 264). Die lilafarbigten Flocken, welche durch  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  aus Kobaltosalzlsgn. gefällt werden und beim Erhitzen sich violettblau färben, sind gleichfalls

tertiäres Orthophosphat (H. Rose, *Salvetat*, C. r. 48. 295). In rosenrothen Octaëdern entsteht das neutrale Phosphat auch beim 6stündigen Erhitzen von Kobaltopyrophosphat mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $280^\circ$  (Reynoso).

**Sekundäres Kobaltoorthophosphat**  $\text{CoHPO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich nach Debray beim Kochen einer sauren Lsg. von Kobaltokarbonat in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oder einer Lsg. von primärem Calciumphosphat mit einem Kobaltosalze aus. Bödeker (A. 94. 357) erhielt das Salz  $2\text{CoHPO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ , als er durch  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  gefälltes Kobaltophosphat mit einer gleichen Menge desselben, aber in  $\text{HCl}$  eben gelösten Niederschlages längere Zeit digerirte, in violettrothen, kugeligen Aggregaten zarter Krystallblättchen.

**Primäres Kobaltoorthophosphat**  $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  wurde von Reynoso durch Erhitzen von Kobaltopyrophosphat mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $280^\circ$  neben sich ausscheidendem tertiärem Salze als Lsg. erhalten, die das Salz amorph hinterliess (s. o.).

**Kaliumkobaltoorthophosphate:**  $2\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ , durch Schmelzen von  $\text{CoO}$  mit  $\text{KPO}_3$ , —  $\text{CoKPO}_4$ , durch Schmelzen von überschüssigem  $\text{CoO}$  mit  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (Ouvrard, C. r. 106. 1729) erhalten; isomorph mit dem analogen Ni-Salze.

**Natriumkobaltoorthophosphate:**  $\text{CoNaPO}_4$ , durch Schmelzen von  $\text{NaPO}_3$  mit überschüssigem  $\text{CoO}$  (Ouvrard), isomorph mit dem analogen Ni-Salze. —  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$  bildet sich in blauen, platten Krystallen durch 20tägige Digestion des durch  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  in Kobaltosalzlsn. erzeugten Niederschlages mit überschüssigem  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  bei  $80^\circ$  (Debray, J. Pharm. [3] 46. 119).

**Ammoniumkobaltoorthophosphate:**  $\text{Co}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Digestion eines lösl. Kobaltosalzes mit überschüssigem Ammoniumphosphat bei  $80^\circ$ . Perlglänzende Krystalle: gegen kochendes  $\text{H}_2\text{O}$  beständig (Debray, J. 1864. 130). — Bei gewöhnlicher T. erhält man durch Ammoniumphosphat einen blauvioletten, gallertigen, bei längerem Verweilen in der Flüss., namentlich bei öfterem Schütteln rosenroth und kryst. werdenden Niederschlag von  $\text{Co}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ . Wandelt sich beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  und  $\text{NH}_3$  um (Chancel). — Das Salz mit 12 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  geht bei 8tägiger Digestion mit konz. saurer Lsg. von Ammoniumphosphat in  $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  über; grosse, unlösl. Krystalle von rosenrother Farbe (Debray).

**Kobaltozinkorthophosphat**  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Zusatz von  $\text{ZnSO}_4$ , dann  $\text{CoSO}_4$  zu einer Lsg. von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Nach dem Waschen dunkelblau mit einem Stich ins Rothe, geglüht reinblau. Löst sich in konz.  $\text{KOH}$ -Lsg. zu einer dunkelblauen Flüss., welche beim Verdünnen  $\text{Co}(\text{OH})_2$  fallen lässt. Der noch in der Fällungslauge befindliche, anfangs grüne, auf weiteren Zusatz blaue Niederschlag wird, so oft ein Ueberschuss von  $\text{ZnSO}_4$  zugegeben wird, immer wieder grün, so oft überschüssiges  $\text{CoSO}_4$  dazu kommt, immer wieder blau. Dient mit Bleiglas und  $\text{CoO}$  zusammengeschmolzen als Porzellanfarbe (Gentele).

**Kobaltopyrophosphat** erhielt Stromeyer als einen im Ueberschusse des  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  lösl. Niederschlag.

**Natriumkobaltopyrophosphat**  $4\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{Co}_3\text{P}_2\text{O}_7$ , durch Schmelzen von  $\text{CoO}$  mit  $\text{NaPO}_3$  (Ouvrard, C. r. 106. 1729) erhalten; Kryst.,

isomorph mit dem analogen Ni-Salze. —  $\text{Co}_{10}\text{Na}_{16}(\text{P}_2\text{O}_7)_6$  erhielt Wallroth (Bl. [2] 39. 316) durch Zusammenschmelzen von Phosphorsalz mit  $\text{CoO}$  in kirschrothen, zu einem blauen Glase schmelzenden Prismen.

**Kobaltometapyrophosphat**  $\text{Co}_3\text{P}_4\text{O}_{13} = \text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  (Verbindung oder Gemenge?) hinterbleibt als violettes Pulver beim Glühen von  $\frac{2}{3}$  ges. Luteokobaltphosphat. —  $\text{Co}_6\text{P}_{10}\text{O}_{31} = \text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 4\text{Co}(\text{PO}_3)_2$  soll beim Glühen des Luteokobaltorthometaphosphats von Gibbs und Genth (siehe S. 464) als smalteblaue Masse hinterbleiben (Braun). Da aber nach Jörgensen das erwähnte Luteosalz Natriumluteokobaltpyrophosphat ist, wird wohl auch dem Glührückstande eine andere Zusammensetzung zukommen.

**Kobaltomonometaphosphat**  $\text{Co}(\text{PO}_3)_2$ .  $\text{CoSO}_4$  wird mit überschüssiger Phosphorsäure nach Wegdampfen des  $\text{H}_2\text{O}$  im Tiegel auf  $316^\circ$  erh., wobei sich das Salz als rosenrothes in  $\text{H}_2\text{O}$  und verd. Säuren unlösl., in konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lösl. kryst. Pulver abscheidet (Madrell, A. 58. 61).

**Natriumkobaltomonometaphosphat**  $2\text{NaPO}_3 \cdot \text{Co}(\text{PO}_3)_2$  erhielt Madrell wie das vorhergehende Salz bei Anwendung einer Phosphorsäure, welche Na und Mg enthielt.

**Kobaltodimetaphosphat**  $\text{Co}(\text{P}_2\text{O}_6)_2$  hinterbleibt als blauer Rückstand beim Glühen von neutralem Pentaminrosekobaltophosphat (Braun).

**Kobaltohexametaphosphat** wird als rother, beim Schütteln zu Oeltröpfchen sich zusammenballender Niederschlag erhalten, wenn man einer Lsg. von  $\text{CoSO}_4$  Natriumhexametaphosphat zufügt. Entsteht nicht aus  $\text{CoCl}_2$ . Unlösl. im Ueberschusse des Fällungsmittels (H. Rose, Traité de chim. anal. Paris 1859. I. 535).

## Kobalt und Arsen.

Eine Verbindung beider Elemente  $\text{CoAs}_3$  ist der Arsenikkobaltkies (Skutterudit, Tesseralkies); der Speiskobalt, wesentlich  $\text{CoAs}_2$ , enthält wechselnde Mengen von Fe, Ni und S.

Co und As vereinigen sich beim Erhitzen direkt unter Feuererscheinung (Gehlen).

**Kobaltoarsenite.** Kaliumarsenit fällt aus Kobaltosalzlsgn. einen rosenrothen, beim Trocknen dunkel und hornartig werdenden Niederschlag (Proust), bei Anwendung von  $\text{K}_4\text{As}_2\text{O}_5$  von der Zusammensetzung  $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_5$  (Girard, C. r. 34. 918). Durch arsenigsaures Alkali entsteht bei Gegenwart eines Ueberschusses von Alkali in Kobaltosalzlsgn. keine Fällung (Reynoso, J. 1850. 317).

**Halbgesättigtes Arsenit**  $\text{Co}_3(\text{AsO}_3)_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht nach Girard (l. c.) bei raschem Eingiessen einer Lsg. von Kaliumarsenit in eine viel  $\text{NH}_4\text{Cl}$  enthaltende Lsg. von  $\text{CoCl}_2$  unter gleichzeitiger Bildung von  $\text{NH}_3$  als Anfangs blassrosenrother, bald nachdunkelnder und dichter werdender Niederschlag.

**Kobaltoarseniate.**  $\text{Co}_3(\text{As}_3\text{O}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  findet sich natürlich als Erythrin oder Kobaltblüthe. Neutrales Salz wird durch Fällung einer Kobaltosalzlsg. mit Natriumarseniat als pfirsichblüthrother Niederschlag, beim Trocknen nachdunkelnd und hornartig werdend, erhalten.

**Basisches Kobaltoarseniat**  $\text{Co}_4\text{As}_3\text{O}_9$  wird aus der Lsg. von Kobaltoarseniat in  $\text{HNO}_3$  durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gefällt. Im Porzellanofen geschmolzen erstarrt es kryst., theilweise zu schönen, geraden, dunkelblauen Prismen, welche rosenrothes Pulver liefern (Gentile, J. 1851. 359). — Das unter dem Namen „Chaux métallique“ gehende Handelsprodukt ist basisches Kobaltoarseniat, welches auf zweierlei Weise bereitet wird. Man stellt entweder durch wiederholtes Schmelzen von Speiskobalt mit Pottasche, bei der ersten Schmelze auch Quarzsand, Fe- und S-freies Arsenkobalt her und unterwirft dieses einer oxydirenden Röstung oder man löst Speiskobalt in  $\text{HNO}_3$ , fällt mit Pottaschelsg. so lange noch weisses Ferriarseniat sich abscheidet, trennt von dieser ersten Fällungsfraction und versetzt die Flüss. so lange mit neuer Pottaschelsg., als noch ein Niederschlag herausfällt. — Durch Erhitzen einer Lsg. von Kobaltnitrat mit einer solchen von  $\text{Na}_4\text{AsO}_4$  entsteht das basische Salz  $\text{CoAsO}_4 \cdot \text{CoOH}$  in dichroitischen, blauviolettrothen, rhombischen Prismen (Coloriano, C. r. 103. 273).

**Saures Kobaltoarseniat**, sternförmige und kugelige Aggregate pfrsichblüthrother Nadeln, durch Verdunstung einer Lsg. von  $\text{Co}(\text{OH})_2$  in  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  im Vakuum erhalten. In  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. (Kersten, P. A. 60. 266). — Das saure Arseniat  $5\text{CoO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  erhielt Coloriano (l. c.) durch Erhitzen einer Lsg. von Kobaltkarbonat in überschüssiger Arsensäure auf  $235^\circ$  in röthlichen Nadeln.

**Schwefelarsenkobalt**  $\text{CoAsS}$  findet sich natürlich als Kobaltit, Glanzkobalt. —  $2\text{CoS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$  (?), dunkler Niederschlag, im Ueberschusse des fallenden  $\text{Na}_4\text{As}_2\text{S}_5$  lösl. (Berzelius). —  $2\text{CoS} \cdot \text{As}_2\text{S}_5$  (?), dunkelbrauner Niederschlag, im Ueberschusse der zur Fällung verwendeten Lsg. von  $\text{Na}_4\text{As}_2\text{S}_7$  mit brauner Farbe lösl. (Berzelius).

## Kobalt und Antimon

verbinden sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung zu einer gesinterten, eisengrauen Masse (Gehlen).

**Kobaltoantimonit**, blassvioletter, voluminöser Niederschlag; wird beim Erhitzen vorübergehend schwarzgrün unter Verlust von  $\text{H}_2\text{O}$ , erglimmt dann und ist nun weiss (Berzelius).

**Kobaltometantimoniat**. a)  $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  fällt sofort aus einer Lsg. von  $\text{CoSO}_4$  durch  $\text{NaSbO}_3$  in der Siedhitze als flockiger, rosenrother Niederschlag. — b) Aus der Mutterlauge von a) scheidet sich im Verlaufe mehrerer Tage  $\text{Co}(\text{SbO}_3)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  aus. Beide Salze verlieren beim Glühen unter lebhafter Feuererscheinung das  $\text{H}_2\text{O}$ ; dabei wird a) hellgrün, b) grünschwartz (Heffter, P. A. 86. 448; vergl. Berzelius).

**Kobaltosulfantimoniat**  $\text{Co}_3(\text{SbS}_4)_2$ , durch Fällung eines Kobaltsalzes durch  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$  als schwarzer Niederschlag erhalten (Rammelsberg, P. A. 52. 236).

## Kobalt und Wismuth.

$\text{Co}_3\text{As}_6\text{Bi}_4\text{S}_1$  findet sich natürlich als Alloklasit.



## Kobalt und Kohlenstoff.

**Kohlenstoffkobalt** mit 4% C, sehr hart und spröde, magnetisch wie Stahl, wismuthfarbig, SG. 8,43, erhielt Thompson (Ch. C. 1863. 956) durch 6stündiges Glühen von Kobaltoxyd mit Weinstein im geschlossenen Kohlentiegel.

**Neutrales Kobaltokarbonat.**  $\text{CoCO}_3$ , hellrothes Pulver, mikroskopische Rhomboëder, in der Kälte unlösl. in starker  $\text{NOH}_3$  oder  $\text{HCl}$ . Entsteht aus  $\text{CoCl}_2$  und  $\text{CaCO}_3$  bei  $150^\circ$  oder aus  $\text{CoCl}_2$  und einer mit  $\text{CO}_2$  ges. Lsg. von  $\text{NaHCO}_3$  bei  $140^\circ$  (Sénarmont, A. ch. [3] 30. 129). —  $3\text{CoCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht allmählich aus einem Ammoniumkobaltokarbonat, welches sich nach Lsg. des gefällten Kobaltkarbonats in  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$  in Blättchen abscheidet, oder in Form eines violettrothen, dichten Pulvers bei 20 bis  $25^\circ$  aus  $\text{CoCO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  innerhalb der Bildungsflüss. Letzteres bildet sich in mikroskopischen, an den Enden zugeschärften Prismen, wenn der beim Zusammentreffen der Lsg. von Kobaltonitrat mit einer freie  $\text{CO}_2$  enthaltenden Lsg. von  $\text{NaHCO}_3$  entstehende, Anfangs amorphe Niederschlag in der Flüss. bei Winterkälte verbleibt (St. Claire-Deville, A. ch. [3] 33. 95; 35. 446). —  $\text{H}_2\text{O}$ -haltiges  $\text{CoCO}_3$  findet sich natürlich als Remingtonit.

**Saures Kobaltokarbonat** ist nur in Form der leicht zersetzlichen Lsg. bekannt, die man durch Lösen von  $\text{CoCO}_3$  in  $\text{CO}_2$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  erhält.

**Basische Kobaltkarbonate.** a)  $3\text{CoO} \cdot \text{CoCO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ , dunkelblauer Niederschlag, durch Fällung von  $\text{CoX}_2$  mit überschüssigem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und halbstündiges Kochen erhalten, verfärbt sich an der Luft gegen Grün, ist dann Na-haltig und entwickelt mit  $\text{HCl}$   $\text{Cl}$  (Beetz). — b)  $\text{CoCO}_3 \cdot 2\text{CoO} \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{CoCO}_3 \cdot 2\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Mischen kochender verd. Lsgn. gleicher MG.  $\text{CoSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Trocknen des heiss gewaschenen violetten Niederschlages bei  $100^\circ$  (H. Rose, P. A. 84. 551). — c)  $2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{CoO} \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$  fällt durch die berechnete Menge  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  aus Lsgn. von  $\text{CoX}_2$  in der Siedehitze als pfirsichblüthrother Niederschlag (Beetz; Winkelblech, Setterberg, P. A. 19. 55). — d)  $2\text{CoCO}_3 \cdot 2\text{CoO} \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{CoCO}_3 \cdot 2\text{Co}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Versetzen einer Lsg. von  $\text{CoX}_2$  mit gelöstem  $\text{NaHCO}_3$ ; verwandelt sich in Berührung mit  $\text{H}_2\text{O}$ , namentlich in der Wärme, in das Salz c) (Beetz, Braun, Fr. 6. 76).

**Kaliumkobaltokarbonat**  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CoCO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich aus Lsgn. von  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  durch überschüssiges  $\frac{2}{3}$  gesätt. Kaliumkarbonat Anfangs als rosenrother Niederschlag aus, welcher bei mehrtägigem Verweilen in der Flüss. sich in anscheinend quadratische Prismen umwandelt. Isomorph mit dem analogen Ni-Salze (St. Claire-Deville, A. ch. [3] 33. 90).

**Kaliumbikarbonatkobaltokarbonat**  $2\text{KHCO}_3 \cdot 2\text{CoCO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$  entsteht wie das vorhergehende Salz bei Anwendung von  $\text{KHCO}_3$ ; rosenrothe, durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzbare Krystalle (St. Claire-Deville; Rose, P. A. 84. 547).

**Natriumkobaltokarbonate.**  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CoCO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CoCO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  entstehen gleichzeitig durch Zusatz eines Ueberschusses von  $\frac{2}{3}$  ges. Natriumkarbonat zu einer Lsg. von  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ . Das Salz mit  $4\text{H}_2\text{O}$  bildet glänzende, karminrothe, monokline Krystalle mit einem Stich ins Violette, zersetzt sich mit  $\text{H}_2\text{O}$ . Das  $\text{H}_2\text{O}$ -reichere Salz bildet viel dunklere, rothe, würfelförmige Rhomboëder, wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  sofort undurchsichtig.

**Kobaltocyanid**  $\text{Co}(\text{CN})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (lufttrocken) entsteht durch Einwirkung von  $\text{HCN}$  auf  $\text{CoCO}_3$  oder durch Fällung von  $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  mit  $\text{HCN}$  oder  $\text{KCN}$  als braungelber oder fleischfarbiger Niederschlag. Enthält neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Rammelsberg, Zwenger, A. 62. 157). Wird bei  $280^\circ$  unter Verlust des  $\text{H}_2\text{O}$  dauernd blau. Auch der noch in der Flüss. befindliche Niederschlag wird beim Erhitzen blau, beim Erkalten jedoch wieder braun. Unlös. in verd. Säuren, lösl. in  $\text{NH}_3$  und in Lsg. von  $\text{KCN}$ . Entzündet sich beim Erhitzen an der Luft.

**Kobalticyanid** ist für sich nicht bekannt.

Die Doppelcyanide des Co sind den Ferro- und Ferricyaniden vollkommen analog und ähnlich wie diese auf Metallcyanwasserstoffsäuren zurückzuführen; es sind dies die Kobalto- und Kobalticyanwasserstoffsäuren.

**Kobaltocyanwasserstoffsäure** ist im freien Zustande nicht bekannt.

**Kobaltocyankalium**  $\text{K}_4\text{Co}(\text{CN})_6$ . Frisch gefälltes  $\text{Co}(\text{CN})_2$  wird in überschüssiger konz. Lsg. von  $\text{KCN}$  bei Eiskälte gelöst, die rothe Flüss. mit Alk. gefällt, die gewaschene und trocken gewordene Fällung in wenig  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und stehen gelassen. Dabei scheidet sich das Salz in dunkelamethystfarbigen Krystallen aus, welche jedoch an der Luft bald roth werden. Entsteht auch aus Kobalticyankalium durch Natriumamalgam. Zerfliesslich, unlös. in Alk. oder Ae., sehr veränderlich. Geht namentlich in verd. oder alkalischer Lsg. unter Abscheidungen von  $\text{Co}_2(\text{OH})_6$  und Aufnahme von O in Kobalticyankalium über. Dies geschieht auch bei Abschluss von Luft durch Erhitzen der Lsg., indem sich H entwickelt (Decamps). —  $\text{KCo}(\text{CN})_3$ , wahrscheinlich

**Kobaltokaliumkobaltocyanid**  $\text{CoK}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  bildet sich als grünes Pulver, wenn man eine Lsg. von  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  mit viel  $\text{KOH}$  und dann mit  $\text{KCN}$  versetzt. Unlös. in  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. in  $\text{KCN}$ . Entsteht auch durch Fällung von  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  mit  $\text{K}_4\text{Co}(\text{CN})_6$  (Descamps. Bl. 31. 51; C. r. 67. 331; 87. 1039; Z. 1868. 592; B. 1879. 361).

**Kobaltocyannatrium.** Rothe Krystalle.

**Kobaltocyanbaryum.** Rothe Krystalle.

Die nachfolgenden Kobaltocyanide werden aus den entsprechenden Metallsalzsngn. durch Fällung mit  $\text{K}_4\text{Co}(\text{CN})_6$  erhalten: Zinksalz röthlich, Cadmiumsalz rosenroth, Bleisalz gelb, Mercurisalz orange, Manganoosalz fleischfarben.

**Kobalticyanwasserstoff**  $[\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6]_2 + \text{H}_2\text{O}$  (bei  $100^\circ$ ) aus in  $\text{H}_2\text{O}$  suspendirtem Kobalticyankupfer oder -blei und  $\text{H}_2\text{S}$  und Abdampfen oder aus Kobalticyankalium durch  $\text{HNO}_3$  freigemacht, durch Abdampfen zur Trockne und Ausziehen mit Alk. isolirt. Farblose, stark saure, nadelige Krystalle, sehr zerfliesslich, lösl. in Alk. und in  $\text{H}_2\text{O}$ , unlös. in Ae. Sehr beständig, bleibt beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$  oder selbst rauchender  $\text{HNO}_3$  unverändert, konzentrierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$

bildet beim Erwärmen Kobaltcyanürcyanid. Trocken erh. gibt Kobaltcyanwasserstoff oberhalb  $100^{\circ}$  HCN ab, wird bei  $190^{\circ}$  grün, bei  $250^{\circ}$  blau, bei höherer T. entweicht  $(\text{NH}_4)\text{CN}$  und Ammoniumkarbonat (?), und schliesslich entsteht unter lebhaftem Funkensprühen voluminöses schwarzes Kohlenstoffkobalt, dessen C sehr schwer verbrennlich ist. Die Lsg. löst Fe und Zn unter Entwicklung von H und zersetzt mit Leichtigkeit Karbonate (Zwenger, A. 62. 157).

Die Salze der Kobaltcyanwasserstoffsäure entstehen entweder — so die Alkalisalze — durch Einwirkung der entsprechenden Metallcyanide auf  $\text{Co}(\text{CN})_2$  unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs oder aus den Alkalisalzen durch Fällung, so die Salze des Cu, Ag, Co und Ni, oder durch Neutralisation der freien Säure durch die entsprechenden Metallhydroxyde, -oxyde und -karbonate, so die Salze des Na,  $\text{NH}_4$ , Ca, Sr, oder werden durch Umsetzung der Metallsulfate mit Kobaltcyanbaryum dargestellt. Das Co ist in der Kobaltcyanwasserstoffsäure und ihren Salzen durch die gewöhnlichen Reaktionen (siehe III. S. 394) nicht nachweisbar. Die Verbindungen dieser Reihe wurden zuerst von L. Gmelin dargestellt und in der Folge von Zwenger und von Wesselsky (B. 1869. 588) untersucht.

**Kobalticyankalium**  $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ . Eine Lsg. von  $\text{Co}(\text{CN})_2$  in überschüssigem KCN wird bei Luftzutritt eingedampft:  $8\text{KCN} + 2\text{Co}(\text{CN})_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O} = 2\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6 + 2\text{KOH}$  (Zwenger). Behufs Reinigung werden die ausgeschiedenen Krystalle in möglichst wenig  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, etwa vorhandenes  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und KCN durch Zusatz von Essigsäure zersetzt und das Kobalticyankalium durch Zusatz von Alk. gefällt. Christensen (J. pr. [2] 31. 163) löst 30 g Kobaltkarbonat in Essigsäure und giesst diese Lsg. nach Filtration und Eindampfen in eine warme Lsg. von 120 g KCN von 98 % Gehalt in 400 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ , leitet Luft durch und verfährt dann wie Zwenger. Durchsichtige, blassgelbe, monokline (Topsoë) Krystalle, isomorph mit Ferricyankalium, SG. 1,906 (Bödeker), sehr lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , unlösl. in Alk. Scheidet auf Zusatz von konz. HCl oder  $\text{HNO}_3$  Kobaltcyanwasserstoff ab, bei der Elektrolyse einen rothen pulverigen Körper, welcher dem Berlinerblau entspricht, später einen blauen Niederschlag und schliesslich schwarzes Kobaltoxyd (Schlagdenhauffen). Im trockenen Zustande erh. schmilzt es zu einer dunkelolivengrünen Masse, indem es N und CN entwickelt und schliesslich KCN und Kohlenstoffkobalt hinterlässt. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bildet  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CoSO}_4$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Cl scheidet aus der wässrigen Lsg.  $\text{Co}_2(\text{OH})_6$  ab. KOH und  $\text{HgO}$  sind ohne Einwirkung.

**Kobalticyannatrium**  $\text{Na}_3\text{Co}(\text{CN})_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ , lange, durchsichtige Nadeln, verliert das  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^{\circ}$ , sehr lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , unlösl. in Alk. (Zwenger, Wesselsky).

**Kobaltcyanammonium**  $[(\text{NH}_4)_3\text{Co}(\text{CN})_6]_2 + \text{H}_2\text{O}$ , farblose oder blassgelbe vierseitige Tafeln, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , merklich lösl. in Alk. Zersetzt sich bei  $225^{\circ}$ , indem  $\text{NH}_4\text{CN}$  und Ammoniumkarbonat entweichen (Wesselsky).

**Kobalticyannatriumammonium**  $\text{Na}(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{CN})_6$  entsteht beim Eindampfen gemischter Lsgn. des Na- und  $\text{NH}_4$ -Salzes; relativ schwer lösl. (Wesselsky).

**Kobalticyancalcium** von Wesselsky nur in Lsg. durch Neutralisation von  $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$  mit  $\text{CaCO}_3$  dargestellt.

**Calciumammoniumkobaltcyanid**  $\text{CaNH}_4\text{Co(CN)}_6 + 10\text{H}_2\text{O}$  aus den gemischten Lsgn. der einfachen Salze (Wesselsky).

**Strontiumkobaltcyanid**  $\text{Sr}_3[\text{Co(CN)}_6]_2 + 20\text{H}_2\text{O}$  aus der freien Säure und  $\text{SrCO}_3$ ; grosse, blassgelbe Krystalle (Zwenger, Wesselsky).

**Strontiumkaliumkobaltcyanid**  $\text{SrKCo(CN)}_6 + 9\text{H}_2\text{O}$  (Wesselsky).

**Strontiumammoniumkobaltcyanid**  $\text{Sr(NH}_4\text{)Co(CN)}_6 + 10\text{H}_2\text{O}$  (Wesselsky).

**Baryumkobaltcyanid**  $\text{Ba}_3[\text{Co(CN)}_6]_2 + 20\text{H}_2\text{O}$  (lufttrocken, Zwenger) oder mit  $22\text{H}_2\text{O}$  (Wesselsky). Die freie Säure wird mit  $\text{BaCO}_3$  neutralisirt oder das Cu-Salz mit  $\text{Ba(OH)}_2$  zersetzt (Zwenger). In eine Lsg. von 2 MG.  $\text{CoSO}_4$  werden 4 MG.  $\text{BaCO}_3$  eingetragen,  $\text{HCN}$  eingeleitet und filtr. (Wesselsky). Blassgelbe (Wesselsky) oder farblose (Zwenger), durchsichtige Prismen, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , unlösl. in Alk. Verwittert an der Luft, verliert bei  $100^\circ$  16 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Die nachfolgenden Doppelsalze wurden von Wesselsky aus den gemischten Lsgn. der einfachen Salze erhalten.

**$\text{Ba}_3[\text{Co(CN)}_6]_2 \cdot \text{BaCl}_2 + 16\text{H}_2\text{O}$** , ziemlich schwer lösl.

**$\text{Ba}_3[\text{Co(CN)}_6]_2 \cdot \text{Ba(OH)}_2$** , grosse, blassgelbe Krystalle, zieht an der Luft  $\text{CO}_2$  an und gibt  $\text{BaCO}_3$  u. s. w.

**$\text{Ba(NH}_4\text{)Co(CN)}_6 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaKCo(CN)}_6 + 11\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaLiCo(CN)}_6 + 15\text{H}_2\text{O}$** , besonders llösl.

**Bleikobaltcyanid**  $\text{Pb}_3[\text{Co(CN)}_6]_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (lufttrocken, Zwenger), perlmutterglänzende Blättchen, llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , unlösl. in Alk., verliert bei  $100^\circ$  3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Aus der wässrigen Lsg. fällt  $\text{NH}_3$  das basische Salz  $\text{Pb}_3[\text{Co(CN)}_6]_2 \cdot 3\text{PbO} \cdot 3\text{Pb(OH)}_2$ . Nach Schuler (J. 1879. 325) ist das Bleisalz  $\text{Pb}_3[\text{Co(CN)}_6]_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ , gibt an der Luft 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  ab und bildet gelbe Prismen, löst sich bei  $18^\circ$  in 1,77, bei  $19^\circ$  in 1,63 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ . — 1 Thl. des Bleisalzes, 2,5 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  und 5 Thle. Bleiessigsg. gekocht liefern das basische Salz  $\text{Pb}_3[\text{Co(CN)}_6]_2 \cdot 3\text{Pb(OH)}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$  in kleinen, würfeligen, blassgelben, glasglänzenden Krystallen. — Aus gemischten heissen Lsgn. von Kobaltcyanblei und  $\text{Pb(NO}_3)_2$  scheidet sich das Salz  $\text{Pb}_3[\text{Co(CN)}_6]_2 \cdot \text{Pb(NO}_3)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  in farblosen, glasglänzenden Nadeln ab, lösl. bei  $18^\circ$  in 16,91 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Aus gemischten Lsgn. der einfachen Verbindungen erhielt Schuler die Doppelsalze  **$\text{PbKCo(CN)}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$** , glänzende, sechsseitige Tafeln, bei  $18^\circ$  lösl. in 6,74 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  und  **$\text{Pb(NH}_4\text{)Co(CN)}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$** , lösl. bei  $19^\circ$  in 8,31 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Cuprikobaltcyanid**  $\text{Cu}_3[\text{Co(CN)}_6]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , amorpher, hellbrauner Niederschlag; unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und verd. Säuren, llösl. in  $\text{NH}_3$ . Die blaue ammoniakalische Lsg. scheidet beim Abdampfen  $\text{Cu}_3[\text{Co(CN)}_6]_2 \cdot (\text{NH}_3)_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  aus. Diese Verbindung ist in  $\text{H}_2\text{O}$  llösl., wird daraus durch Alk. gefällt und verliert an der Luft und beim Erhitzen  $\text{NH}_3$ .

**Silberkobaltcyanid**  $\text{Ag}_3\text{Co(CN)}_6$ , weisser, käsiger Niederschlag, lichtbeständig, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und in verd. Säuren. In ammoniakalischer Lsg. langsam verdampft, liefert es  $[\text{Ag}_3\text{Co(CN)}_6 \cdot \text{NH}_3]_2 + \text{H}_2\text{O}$  in farblosen, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. Krystallen.

**Kobaltkobaltcyanid**, **Kobaltcyanürcyanid**  $\text{Co}_3[\text{Co(CN)}_6]_2 + 14\text{H}_2\text{O}$  wird aus Kaliumkobaltcyanidsg. oder einer Lsg. von  $\text{H}_3\text{Co(CN)}_6$  durch  $\text{CoSO}_4$  hellroth gefällt; unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und in verd. Säuren. Wird bei Einwirkung konzentrierter Säuren oder beim Erhitzen auf  $100^\circ$  unter Verlust von  $\text{H}_2\text{O}$  blau, an der Luft durch

**Aufnahme von  $\text{H}_2\text{O}$  wieder roth.**  $\text{NH}_3$  löst mit röthlicher Farbe unter Hinterlassung eines grünen Rückstandes. Wird durch  $\text{HgO}$  nicht zerlegt.  $\text{KOH}$  scheidet  $\text{Co(OH)}_2$  ab (Zwenger). — Beim Erhitzen von  $\text{H}_2\text{Co(CN)}_6$  mit mässig konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht Kobaltkobalticyanid mit  $12\text{H}_2\text{O}$  (Zwenger).

**Kobaltoferrocyanid**  $\text{Co}_2\text{Fe(CN)}_6 + 7\text{H}_2\text{O}$  wird als grüner Niederschlag aus  $\text{H}_4\text{Fe(CN)}_6$  durch Kobaltosalzls. gefällt. Bei Ueberschuss der Ferrocyanwasserstoffsäure soll der graugrüne Niederschlag  $2[\text{Co}_2\text{Fe(CN)}_6] \cdot \text{Co}_3[\text{Fe(CN)}_6]_2$  entstehen. Aus Ferrocyankalium wird durch Kobaltosalzls. entweder  $\text{CoK}_2\text{Fe(CN)}_6$  als dunkelvioletter Niederschlag, oder bei einem Ueberschusse des  $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$  die blassrothe Verbindung  $2\text{Co}_2\text{Fe(CN)}_6 \cdot \text{CoKFe(CN)}_6 \cdot \text{K}_4\text{Fe(CN)}_6 + 14\text{H}_2\text{O}$  gefällt (?) (Wyruhow, J. 1876. 311).

**Kobaltferricyanid**  $\text{Co}_3[\text{Fe(CN)}_6]_2$  ist ein rothbrauner Niederschlag. Die Verbindung  $\text{Co}_3[\text{Fe(CN)}_6]_2 + 4\text{NH}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ , ein braunes Pulver, welches an Säuren alles  $\text{NH}_3$  abgibt, entsteht aus Kobaltoferrocyanid und wässrigem  $\text{NH}_3$  an der Luft (Braun, A. 125. 164).

**Kobaltorhodanid**  $[\text{Co(CNS)}_2]_2 + \text{H}_2\text{O}$  (Meitzendorff, Berz. J. 23. 147), dunkelvioletten Prismen (Claus, A. 99. 54). Auf Zusatz einer alkoholischen Lsg. von  $\text{NH}_4\text{CNS}$  zu einer Kobaltls. entsteht eine intensiv blaue Flüss. mit charakteristischem Absorptionsspektrum (Qual. Erkennung des Co, Wolff, Fr. 18. 38). Bezüglich Erkennung von Co neben Fe und Ni vermittelt das charakteristische Absorptionsspektrum des Kobaltorhodanids siehe Vogel (B. 12. 2314).

## Kobalt und Silicium.

Die beiden Elemente in Mischung auf Weissglut erh. liefern eine gesinterte Masse (Winkler, J. pr. 91. 204).

**Kobaltoorthosilikat**  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  entsteht durch mehrstündiges lebhaftes Rothglühen eines innigen Gemisches von  $\text{CoO}$ ,  $\text{CoCl}_2$  und eines grossen Ueberschusses von amorphem  $\text{SiO}_2$  im Perrot'schen Ofen und Entfernung des Ueberschusses des  $\text{SiO}_2$  durch Digestion mit konz. Alkalilauge. Das Silikat bleibt als schön violettes, mit  $\text{HCl}$  leicht gelatinirendes Pulver vom SG. 4,63 und dem optischen Verhalten des Olivins zurück (Bourgeois, C. r. 108. 1077). Wasserglas erzeugt in Kobaltosalzls. einen blauen, beim Trocknen blasser werdenden Niederschlag (Fuchs, Kastn. Arch. 5. 400).

**Kaliumkobaltosilikat und Natriumkobaltosilikat** bilden den blau färbenden Bestandtheil der Smalte. Dieses schöne, blaue Pigment, welches gegenwärtig durch das Ultramarin fast ganz verdrängt ist, wird in den Blaufarbenwerken durch Zusammenschmelzen der gerösteten Kobalterze — meist Arsenkobalt — mit Quarz und Pottasche, Abschrecken des erhaltenen blauen Glasflusses mit  $\text{H}_2\text{O}$ , Stampfen, Mahlen und Schlemmen gewonnen. Die Smalte kommt in verschiedenen feinen Sorten in den Handel: die gröbste als Streublau, die mittelfeine als Couleur (C), feinste als Eschel (E). H (Hoch) und B (Böhmisch) bezeichnen Streublau- und Couleursorten von feinerem Korn. Der relative Kobaltgehalt und damit die Tiefe der Färbung, sowie die Reinheit

der Farbe wird durch F (Fein), M (Mittel) und O (Ordinär) bezeichnet. So bedeutet FFFC sehr feine Couleur, FE feine Eschel u. s. w. Die Reinheit der Farbe ist von der Menge der gefärbte Gläser liefernden, das Co begleitenden Schwermetalle Fe, Ni, Cu abhängig. Je weniger davon vorhanden, um so reiner das Blau. Wie viel von den fremden Metallen bei der Herstellung der Smalte sich in regulinischer Form in Verbindung mit Arsen als Kobaltspeise unter dem Kobaltglase ansammelt, hängt vom Arsengehalte und vom Röstungsgrade der verwendeten rohen Kobaltoxyde ab. Man verwendet unvollständig geröstete Erze, welche das leichter oxydierbare Co in den Glasfluss übergehen lassen, während das leichter reduzierbare Ni, Cu, Ag, bei genügendem Arsengehalte als Arsenide sich in die Speise begeben. Zu schwach geröstete Erze geben auch Co an die Speise ab. Am günstigsten ist ein solcher Röstungsgrad, dass die Speise eine kleine Menge Co enthält; dann ist die Smalte sicher frei von dem die Färbung beeinträchtigenden Nickelglas. Grössere, in den Erzen vorhanden gewesene Mengen von Bi finden sich nach der Schmelze als freies Metall unterhalb der Speise. Die Smalte eignet sich wegen ihrer Beständigkeit namentlich zur Wandmalerei mit oder ohne Wasserglas. Zum Bläuen des Papiers hat sie sich weniger geeignet erwiesen als Ultramarin, weil sie sich in der Papiermasse weniger gut vertheilt und weil sie (Berzelius) in Folge ihrer Härte die Federn bald stumpf macht. Bei ihrem Gebrauche ist zu berücksichtigen, dass sie immer mehr oder weniger As enthält, und zwar als arsensaures Kalium und in Form von Partikelchen von Kobaltspeise. Den geringsten Gehalt an As zeigen die feinst geschlammten Sorten. Ueber Zusammensetzung der Smalte und ihre Fabrikation siehe Ludwig (J. pr. 51. 136), Tomlinson (Chem. Gaz. 1850. 121).

**Arsensiliciumkobalt**  $\text{Co}_3\text{Si}_3\text{As}_1$  (?) aus den Bestandtheilen durch Schmelzen unter Kryolith erhalten (Winkler, J. pr. 91. 208).

## Kobalt und Zinn.

**Kobaltostannat**, bläulicher Niederschlag aus Kobaltsalzlsgn. und Kaliumstannat. Wird beim Weissglühen hellblau (Berzelius). Die für Oel- und Aquarellmalerei benutzte Farbe „Coeruleum“, welche auch bei Lampenlicht himmelblau erscheint, ist  $\text{CoSnO}_3$ .

Von Ditte (C. r. 96. 701) wurde  $\text{CoSnO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  in kleinen, rosenrothen Krystallen erhalten, indem er  $\text{K}_2\text{SnO}_3$  zu einer ammoniakalischen Co-Lsg. hinzufügte, bis der Niederschlag zu verschwinden aufhörte.

## Kobalt und Magnesium.

Co wird aus seinen angesäuerten Lsgn. durch Mg gefällt (Roussin, J. Pharm. [4] 3. 413; vergl. Comaillie, C. r. 63. 556).

**Kobaltoxydulmagnesia** ist in der rosenrothen Masse enthalten, welche durch Glühen von MgO mit  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  entsteht.

## Kobalt und Zink.

**Kobaltozinkoxyd**, Rinmannsgrün, grüner Zinnober, wird durch Glühen von  $\text{ZnO}$  mit  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  oder von  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  mit  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  oder eines noch feucht gemischten und dann getrockneten Breis von Zinkweiss und Kobaltkarbonat oder der zusammengefallten Karbonate erhalten. Zur Erhöhung des Glanzes gibt man vor dem Glühen etwas arsenige Säure zu (Wagner, Ch. C. 1856. 430).

Nach Künzel (Hofmann's Ber. über d. Wiener Weltausstellung 1. 875) erhält man ein besser deckendes Produkt von der doppelten Farbenintensität durch Glühen eines Gemenges von Zinkweiss und Roseokobaltchlorid bis zur vollständigen Verflüchtigung des  $\text{ZnCl}_2$ .

## Kobalt und Kupfer.

**Cuprikobaltosulfid**  $\text{CuS} \cdot \text{Co}_2\text{S}_3$  findet sich natürlich als Carrolit.

## Kobalt und Silber.

**Silberoxydulkobaltoxyd**. Annähernd  $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$  entsteht aus  $\text{CoSO}_4$  und  $\text{Ag}_2\text{O}$ ; schwarzes Pulver. Aus Lsg. von  $\text{CoSO}_4$  fällt  $\text{AgNO}_3$  mit wenig  $\text{NH}_3$  einen blaugrünlichen, dann schwarzen Niederschlag (H. Rose P. A. 101. 497); entwickelt mit  $\text{HCl}$   $\text{Cl}_2$ .

## Kobalt und Bor.

**Kobaltoborat**  $\text{Co}_3\text{B}_4\text{O}_9 + 4\text{H}_2\text{O}$  [oder  $2\text{Co}(\text{BO}_2)_2 + \text{Co}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ] fällt durch Borax aus einer Lsg. von  $\text{CoSO}_4$  in der Kälte als ein röthlichweisser, nicht ganz unlösl. Niederschlag (Rose).

## Kobalt und Aluminium.

**Kobaltoaluminat** enthält die schönblaue Masse, welche beim Glühen von mit  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  befeuchteter Thonerde hinterbleibt. Man kann auch die gemischten Lsgn. von Al- und Co-Salzen mit Alkali fällen und den Niederschlag glühen. Nicht magnetisch (Elliot).

**Thénard's Blau**, Kobaltultramarin, wurde zuerst von Wenzel in Freiburg, dann von Gahn in Fahlun und zum dritten Male von Thénard entdeckt. Dieser Farbstoff wird durch Glühen von Gemengen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  und Kobaltoarseniat oder -phosphat, gewöhnlich mit etwas  $\text{HgO}$ , um die reduzierende Wirkung der Flammengase

auszuschliessen, erzeugt. Nach Trommsdorff soll schon eine T. von 112 bis 115° zur Bildung des Thénardsblau hinreichen. Louyet erhielt es (J. pr. 47. 403), indem er  $\text{Co(OH)}_2$  oder  $\text{CoCO}_3$  mit Aluminiumhydroxyd innig mengte und stark glühte.

**Magnesiumkobaltaluminat**  $(\text{MgCo})\text{Al}_2\text{O}_4$  erhielt Ebelmen durch Zusammenschmelzen von 5 Thln.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2,4 Thln.  $\text{MgO}$ , 0,20 Thln.  $\text{CoO}$  und 4,7 Thln.  $\text{B}_2\text{O}_3$  im Platintiegel im Porzellanofen und Ausziehen mit  $\text{HCl}$  als reguläre, glasritzende Octaëder vom SG. 3,542 bei 19°.

## Kobalt und Mangan.

**Kobaltomanganit** findet sich natürlich als Asbolit oder Erdkobalt.

## Kobalt und Eisen.

**Ferrikobaltooxyd**  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$  entsteht durch gemeinsame Fällung von Kobalto- und Ferrisalzlsgn. mit  $\text{KOH}$ ; tiefbrauner Niederschlag, nach dem Trocknen und Glühen tiefschwarz, kryst. und sehr magnetisch (Elliot, Magnetic Combinations, Göttingen 1862. 33).

**Arseneisenkobalt**  $(\text{Co}, \text{Fe})\text{As}$  bildete sich auf dem Blaufarbenwerke zu Modum (Scheerer und Francis, P. A. 50. 512).

**Schwefelarseneisenkobalt** findet sich natürlich als Glaukodot.

**Arsenkupfereisenkobalt** kommt in der Kobaltspeise der Blaufarbenwerke in langen, anscheinend rhombischen Prismen oder in grossen, metallglänzenden Tafeln oder in regulären Octaëdern von verschiedener Zusammensetzung vor (Gurlt, P. A. 50. 513 und Gurlt, Pyrogene Min., Freiberg 1857. 37).

## Legierungen des Kobalt

sind nur in geringer Zahl bekannt. Keine von ihnen hat technische Bedeutung.

**Co und Sb** im Gewichtsverhältnisse 1 : 2 erh., liefern eine zusammengebackene eisengraue Masse (Gehlen).

**Co und Sn** liefern eine hellviolette, etwas dehnbare Legierung (Timelin-Kraut 1875. III. 526).

**Co und Mg** lassen sich nicht zusammenschmelzen Parkinson (J. 1866. 196).

**Co und Zn** liefern unter Feuererscheinung eine graue, schwammige Masse (Gehlen).

**Co und Cu** lassen sich leicht legiren. Die Legierungen besitzen rothe Farbe und feinen, seidigen Bruch, an den des reinen Cu erinnernd, sind hämmer- und schmiedbar und lassen sich in der Hitze plattiren, aber nicht härten. Man erhält sie durch Schmelzen der Metalle unter Borax und Holzkohle. In einer der Legierungen fanden sich Co 48,28%



Ni 1,0 %, Cu 50,26 %, Fe 0,46 % (Guillemin, C. r. 101. 433, Fleitmann).

**Co und Hg.** Böttger hat durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lsg. von  $\text{CoCl}_2$  neben sich ausscheidendem  $\text{Co(OH)}_2$  ein Kobaltamalgam erhalten welches dickflüssiger als Hg, dem Magneten erst folgt, nachdem ein Theil des Hg durch Erhitzen verflüchtigt worden ist. Nach Schönbein, welcher Kobaltamalgam ebenso wie Eisenamalgam darstellte, bildet dasselbe mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Luft geschüttelt,  $\text{H}_2\text{O}_2$  besonders bei Gegenwart von etwas  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Dancer (J. pr. 17. 346) erhielt Kobaltamalgam, indem er ein Zinkamalgam mit 14 % Zn so oft mit immer erneuter Lsg. von Kobaltchlorürammoniak,  $\text{CoCl}_2$  oder  $\text{CoSO}_4$  digerirte, als sich die Kobaltlsg. noch entfärbte und schliesslich alles Zn aus dem Produkte durch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Kochhitze entfernte. Dieses Kobaltamalgam war silberweiss und magnetisch und überzog sich an der Luft mit einem schwarzen Pulver.  $\text{Co(NO}_3)_2$  erwies sich zur Darstellung von Kobaltamalgam unbrauchbar.

Co mit Al, Quarz und Kryolith reduziert gibt einen gut geflossenen, speissfärbigen Regulus mit 12 bis 15 % Al (Winkler).

**Co und Fe** lassen sich in allen Verhältnissen zusammenschweissen (Fleitmann, B. 12. 2106) und zu sehr harten, zerbrechlichen Legirungen vereinigen. Im Stabeisen finden sich mitunter Spuren von Co (Erdmann, J. 1866. 239; Weisske, J. 1866. 240).

Zeisel.

## Nickel.

Ni; AG. 58,6: W. 2, 4 (8?).

Geschichtliches. Ni wird von den Chinesen seit den ältesten Zeiten in Form seiner Legierungen benutzt. Mit dem Spottnamen Kupfernickel wurde ein zum ersten Male von Hiärne (1694) erwähntes, anfangs für ein Kupfererz gehaltenes Mineral bezeichnet, weil es gegen die Erwartungen, welche seine äusseren Eigenschaften erweckten, kein Cu lieferte. 1751 zeigte Cronstedt (Abh. der schwed. Ak. d. Wiss. 1751. 293 und 1754. 38), dass sich aus einem Erze der Gruben von Helsingland ein sprödes, hartes Metall darstellen lasse und dass dieses am reichlichsten im Kupfernickel enthalten sei, weshalb er es Nickel nannte; dasselbe Metall finde sich in der bei der Fabrikation der Smalte abfallenden Speise hauptsächlich an As gebunden. Erst nach Bergmann's Untersuchungen über Cronstedt's Metall (1775; De niccolo. Opusc. 2. 231; 3. 459 und 4. 374) wurde dieses allgemein als ein eigenthümliches Element angesehen. Mit eingehenderen Untersuchungen über das Ni und seine Verbindungen haben sich von den älteren Chemikern namentlich beschäftigt: Richter (Gehlen A. 2. 61; 3. 244 und 444; 5. 699), Proust (J. Phys 57. 169; 63. 442; Gehlen A. 2. 53; Gehlen A. N. F. 3. 435) und Tupputi (A. chim. 78. 133. 79. 153), ferner Bucholz (Gehlen A. 2. 282; 3. 201), Thénard (A. chim. 50. 117; Gehlen A. 4. 281), Lampadius (Schw. 10. 114), Laugier (A. ch. 9. 267), Berthier (A. ch. 13. 52; Schw. 28. 148; A. ch. 33. 49; Schw. 48. 262; A. ch. 25. 94; Schw. 42. 89), Berzelius (Schw. 32. 156), Lassaigne (A. ch. 21. 255), Erdmann (Ueb. d. Nickel u. d. Weisskupfer, Leipzig 1827; J. pr. 7. 249). Seine Verwendbarkeit zur Herstellung silberähnlicher Legierungen wurde von Geitner in Schneeberg dargethan. Fleitmann erfand seine Verarbeitung zu Blechen und Drähten, Böttger die galvanische Vernickelung, welche indess erst geraume Zeit nachher allgemeiner in Gebrauch kam.

Vorkommen. Sella (C. r. 112. 171) fand in den goldführenden Sanden des Elvo bei Biella in Piemont Metallkörnchen mit 75,2% Ni, 26,6% Fe und Spuren von Co, welche nach ihm nicht unbedingt kosmischen Ursprungs sind. Ni findet sich theils mit Fe legirt, theils als Eisennickelphosphid im Meteoreisen (Näheres hierüber in Büchner,

Die Meteoriten in Sammlungen, Leipzig 1863 und Gmelin-Kraut 1875. III, 528) in einer Menge von 3 bis 8 % neben 0,2 bis 0,1 % Co; mit S verbunden, im Millerit  $\text{NiS}_2$ , in Nickelblende  $\text{NiS}$ , Kobaltnickelkies  $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe})_3\text{S}_4$  und in Eisennickelblende  $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{S}$ , mit As im Rothnickelkies oder Kupferrickel  $\text{NiAs}$ , Weissnickelkies oder Chloanthit  $\text{NiAs}_2$ , als Arseniat in der Nickelblüthe  $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , mit Sb im Breithauptit, Antimonnickel  $\text{NiSb}$ , mit As und S im Arsennickelglanz  $\text{Ni}(\text{AsS})_2$  oder im Gersdorffit, mit Sb und S im Ullmannit, mit Bi und S im Saynit, als Silikat im Rewdanskite  $(\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$  und Garnierit  $2(\text{Ni}, \text{Mg})_5\text{Si}_4\text{O}_{13} + 3\text{H}_2\text{O}$ , als Karbonat in Nickelsmaragd, ausserdem ist es in vielen Schwefelkiesen, Brauneisensteinen, Eisenerzen, im Mansfelder Kupferschiefer, fast immer in den Kobalterzen, in geringeren Mengen zuweilen in Olivinen, Serpentin, Glimmern enthalten. Nach Cornu (C. r. 86. 983) ist Ni ein sehr wesentlicher Bestandtheil der Sonnenatmosphäre.

**Darstellung.** NiO oder das Karbonat wird in Metall übergeführt: durch Glühen im Knallgasgebläse, durch Reduktion mittels H, wobei nach Müller (P. A. 136. 51) vorerst bei  $194^\circ$  ein Suboxyd, bei  $270^\circ$  bereits pulveriges Metall entsteht, mittelst CO beim Glühen im Porzellanofen (Richter, Gmelin, Liebig und Wöhler [P. A. 21. 584]). — Zur Reduktion des Oxyds oder Karbonats können auch organische Substanzen, richtiger die aus diesen entstehende Kohle dienen. So haben Berthier und Erdmann aus NiO, Mehl und  $\text{H}_2\text{O}$  einen Teig angefertigt, ihn in Würfel zerschnitten, getrocknet und unter Glaspulver im geschlossenen Kohletiegel im Gebläsefeuer geglüht und so ein geschmolzenes, allerdings C-haltiges Metall, bei niedrigerer T. schwammiges C-armes Ni erhalten. — Auch Nickeloxalat oder Nickelammoniumoxalat liefern unter Glaspulver geschmolzen Ni (Berzelius, Döbereiner). —  $\text{NiCl}_2$  wird durch Glühen in H in schöne, glänzende Blättchen von Ni übergeführt (Peligot, C. r. 19. 670). — Böttger und Becquerel (C. r. 55) schlugen Ni aus Lsgn. von Nickelammoniumsulfat oder Nickelsulfatammoniak durch Elektrolyse in Form eines glänzenden, kompakten Niederschlages nieder.

Um aus den Erzen oder aus der bei der Smaltegewinnung abfallenden Speise reines NiO oder andere Verbindungen zu erhalten, welche zur Verarbeitung auf Ni nach den vorstehenden Methoden geeignet sind, muss vorerst das As abgeschieden werden. Dies kann im Allgemeinen so geschehen, wie bei Co an entsprechender Stelle beschrieben wurde. Bei Behandlung der Lsg. des wohlgerösteten Rohmaterials in  $\text{HNO}_3$ , oder überschüssiger  $\text{HNO}_3$  und HCl, Trockendampfen und Aufnehmen in  $\text{H}_2\text{O}$  bleibt basisches Wismuthnitrat (Erdmann), bei Gegenwart von viel Fe und As ein Theil des Fe als Ferriarseniat, bei Gegenwart von viel As dieses zum Theil als  $\text{As}_2\text{O}_3$  (Tupputi) ungelöst zurück. Aus der Flüss. werden durch  $\text{H}_2\text{S}$  der Rest des As, das Cu und Sb (Laugier) oder durch fraktionirte Fällung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Tupputi) oder Kalkmilch (Erdmann) Fe, Co, Cu, Mn als Arseniate und der Rest des As aus dem Filtr. durch  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt. — Oder man setzt nach Berthier dem Röstgute soviel Fe zu, als zur Bindung der durch die nachfolgende Behandlung mit  $\text{HNO}_3$  entstehenden  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  nöthig, löst in  $\text{HNO}_3$ , verdampft zur Trockene, nimmt in  $\text{H}_2\text{O}$  auf, welches

einen Theil des Ferriarseniats ungelöst lässt, setzt zur klaren Lauge soviel  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , bis der Niederschlag anfängt, grün herauszufallen und behandelt das Filtr. der Fällung mit  $\text{H}_2\text{S}$ . — Das Röstgut kann auch nur in  $\text{HCl}$  gelöst und dann nach einem der folgenden Verfahren behandelt werden: Filtr., Abdampfen zur Trockene, Erh. bis fast zum Glühen, Aufnehmen in  $\text{H}_2\text{O}$ ; dabei bleibt Ferriarseniat und bei ungenügendem Fe auch etwas Nickelarseniat ungelöst (Berzelius). Zusatz einer genügenden Menge  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  und fraktionirte Fällung mit Kalk, wobei alles As als Ferriarseniat in die erste Fällung übergeht (Erdmann). Ueberführung der Arsensäure in  $\text{As}_2\text{O}_3$  durch  $\text{SO}_2$  und Behandlung mit  $\text{H}_2\text{S}$  (Cloëz, J. 1857. 619). Das Röstgut wird in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst und durch fraktionirte Fällung mit Alkalikarbonat und darauffolgende Behandlung mit  $\text{H}_2\text{S}$  die Reinigung erzielt (Proust) oder man gewinnt aus der Lsg. in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$  durch Verdampfen Kryst. von  $\text{NiSO}_4$  (Thomson, Ann. Phil. 14. 144). — Liebig (P. A. 18. 166) erh. die Speise mit 1 Thl.  $\text{CaCl}_2$  und 3 Thln.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , raucht den Ueberschuss der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ab, glüht, laugt mit  $\text{H}_2\text{O}$  aus und fällt fraktionirt mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (verg. Duflos, Schw. 60. 355). — Man glüht mit 5%  $\text{NaNO}_3$  und 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Wagner, Berg- u. hüttenm. Z. 39. 139 u. 189) oder  $\text{KNO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Hermbstädt, Schw. 31. 105; Berthier) und zieht mit  $\text{H}_2\text{O}$  aus; dabei geht S und As als  $\text{MSO}_4$  und  $\text{M}_3\text{HASO}_4$  in Lsg. — Wöhler (P. A. 6. 227) schmilzt mit S und Soda und erhält bei Anwendung von Kupfarnickel fast reines  $\text{NiS}$ . — Nach einem von Louyet beschriebenen Birminghamer Verfahren (Inst. 1849. 206) wird aus der durch Glühen mit  $\text{CaFl}_2$  und etwas Kreide neben der Schlacke erhaltenen Speise das As durch 12stündiges Rösten bei hoher T. entfernt, der Rückstand in  $\text{HCl}$  gelöst, Fe durch zugesetzten Chlorkalk oxydirt und dann fraktionirt mit Kalkmilch, zuletzt mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt. Thomson (Ch. C. 1863. 957) schmilzt mit 0,5 Thln. Kreide und behält so nur Fe und S neben Si im Regulus.

Ist in dieser Weise das As entfernt worden, so hat man, so weit dies nicht schon bei dieser Scheidung geschehen ist, Ni von Co, Fe und Mn zu trennen. Auch hier können die bereits beim Co angegebenen Methoden verwendet werden. Man versetzt mit Natronlauge solange noch Fe in Lsg. ist; bei weiterem Zusatze der Lauge zum Filtr. und Kochen so lange, bis nur noch ein kleiner Theil des Ni gelöst geblieben ist, erhält man  $\text{Ni(OH)}_2$ , während Co in Lsg. bleibt (Anthon, Report 9. 44). — Man kocht die bereits eisenfreie Lsg. mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{KOH}$ ; dabei scheidet sich nur  $\text{Ni(OH)}_2$  aus (Philips, Wittstein, Report 57. 226). — Sämmtliche Metalle werden durch überschüssiges  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gefällt, der Niederschlag mit überschüssiger Oxalsäurelsg. behandelt und so Fe in Lsg. gebracht und schliesslich das Gemenge der wlösl. Oxalate des Ni, Co und Mn durch Verreiben und Erwärmen in konz.  $\text{NH}_3$  gelöst und mehrere Wochen oder Monate der Luft ausgesetzt. Nur  $\text{NiC}_2\text{O}_4$  scheidet sich aus, welches durch abermaliges Lösen in  $\text{NH}_3$  und Stehenlassen an der Luft gereinigt werden kann. — Durch fraktionirte Fällung mit Chlorkalk wird zuerst Mn, dann Co, zuletzt Ni gefällt (Louyet, Patera, Otto). Man scheidet Fe durch Kochen mit überschüssigem Natriumacetat, aus dem Filtr. Co durch  $\text{H}_2\text{S}$  ab (Wackenroder, N. Brande's Arch. 16. 133) und trennt im Filtr. Mn und Ni durch Chlorkalk.

Zur Darstellung von reinem Ni aus dem käuflichen Metalle löst Sainte-Claire Deville (A. ch. [3] 46. 182) dies in unzureichender Menge von  $\text{HNO}_3$ , dampft über dem ungelösten Metalle zur Trockene, nimmt in  $\text{H}_2\text{O}$  auf, leitet in die bereits eisenfreie Lsg.  $\text{H}_2\text{S}$  ein und scheidet durch Kochen des konz. Filtr. von der  $\text{H}_2\text{S}$ -Fällung mit Oxalsäure reines Nickeloxalat ab, glüht bei Ausschluss von Luft und schmilzt im doppelten Kalktiegel. — Schneider (P. A. 101. 387) wandelt das Metall durch wässrige  $\text{HCl}$  in Chlorür um, dessen Lsg. durch aufeinanderfolgende Behandlung mit  $\text{H}_2\text{S}$  und überschüssiges  $\text{NH}_3$  von As, Cu, Fe befreit, mittels  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  auf rohes Sulfid verarbeitet wird. Das mit  $\text{HCl}$ -haltigen  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschene Sulfid liefert Nitrat, dessen Lsg. nach Behandlung mit  $\text{Cl}$  auf Zusatz von  $\text{BaCO}_3$  das Co als Oxyd fallen lässt. Aus dem Filtr. wird Ba entfernt und kryst. Ni-Salz gewonnen. Dieses wird auf Nickeloxalat verarbeitet, welches schliesslich, vollkommen trocken, durch Glühen in H reduziert und nach Thompson (I. 1863. 727) in einem mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ausgefütterten Tiegel unter Borax geschmolzen. — Winkler (Fr. 6. 18) löst das käufliche Nickelkarbonat oder das Metall in  $\text{HCl}$ , entfernt Co und Fe durch wiederholtes Erh. mit Natriumhypochlorit, Cu und As durch  $\text{H}_2\text{S}$ , fällt das Ni als Karbonat, führt dieses mit wässriger  $\text{HCl}$  in  $\text{NiCl}_2$  über, bringt zur Trockene und sublimirt in einem Strome von  $\text{HCl}$ . Das reine  $\text{NiCl}_2$  reduziert er mit H.

Hüttenmännische Gewinnung. A. *Konzentration des Ni-Gehaltes der Erze.* A.a) Die Erze enthalten wesentlich As, gebunden an Ni, Co, Fe. In diesem Falle gelangt man zu einem Ni-reichen Steine durch wiederholtes Rösten und reduzierendes Schmelzen im Schachtofen. Durch das Rösten wird vorwiegend das Fe oxydirt. Falls sich oberflächlich Oxyde von Ni und Co bilden, setzen sich diese mit noch vorhandenem Arseneisen zu Eisenoxyd und Arsennickel bzw. Arsenkobalt um. Bei weiter fortgesetztem Rösten wird das As unter Mitwirkung des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in Ferriarseniat und der S in  $\text{FeSO}_4$  und  $\text{CaSO}_4$  übergeführt. Das  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und die entstandenen Salze gehen beim Schmelzen in die Schlacke über und man erhält nach Badoureaux (La Metallurgie du Nickel, Ann. Min. [7] 12. 237) eine Speise von der konstanten Zusammensetzung  $(\text{Co, Ni, Fe})_2\text{As}$ . Bei entsprechend oftmaliger Wiederholung der Röst- und Schmelzoperation geht das Fe vollständig, Co theilweise in die Schlacke über, ohne dass sich in der Speise das Verhältniss zwischen Metall und As wesentlich ändert. Die Hütte zu Schladming in Steyermark verarbeitete nach diesem Verfahren 1867 30 Tonnen Nickelerz mit 11% Ni und 1% Co. Dauer der Röstung 5 bis 8 Tage, Röstverlust hauptsächlich in Form von  $\text{As}_2\text{O}_3$  und Schwefelarsen 10 bis 12%. Am Schlusse der Röstung sind die Rösthaufen mit Arsenik und Schwefelarsen bedeckt, welche gesammelt werden. Nach dem Niederschmelzen mit 22% Quarz enthielt der gewonnene Stein 45 bis 47% Ni. 100 Thle. Erz lieferten 39 Thle. Röstgut und 26 Thle. Speise neben ca. 80 Thln. Schlacke. Aehnlich werden in Dobschau 6%ige Ni-Erze verarbeitet. Doch muss, um zu einer Speise mit 50 bis 57% zu gelangen, das Rösten und Schmelzen dreimal wiederholt werden. — A.b) Die Erze sind relativ reich an Ni, enthalten aber wenig oder kein As. In diesem Falle setzt man eine entsprechende Menge As, meist in Form von Arsenkies, zu und verfährt

nach A.a). — A.c) Das Erz ist arm an Ni und enthält die Metalle an S gebunden. Aus solchen Erzen wird durch Rösten und Schmelzen mit kieseligem Zuschlage vorerst ein Rohstein mit 6 bis 7 % Ni + Co erhalten. Da die Affinität des S zu Ni und Co eine geringere ist, als die des As, so lässt sich bei solchen Erzen weniger leicht vermeiden, dass etwas Ni und namentlich Co in die Schlacke übergeht. Diese soll am besten in ihrer Zusammensetzung zwischen einem Mono- und Disilikate in der Mitte stehen. Behufs weiterer Konzentration wird nun nach dem Freiburger Verfahren der Rohstein, welcher viel FeS und fast alles Cu und Ni der Erze enthält, mit je 18 bis 19 % eines Gemenges von 2 Thln. feinem BaSO<sub>4</sub> und Quarzsand für je 1 % im Steine enthaltenen Fe nebst etwas Kohle im Flammofen eingeschmolzen. Hierbei entsteht aus BaSO<sub>4</sub> BaS, welches sich mit den Oxyden des Ni, Co, Cu zu BaO und NiS, CoS, CuS umsetzt, worauf dann FeO, BaO und SiO<sub>2</sub> sich zu einer leichtflüssigen Schlacke vereinigen. Ausserdem gelangt bei diesem Prozesse zu Folge der Reaktion:  $\text{FeS} + \text{BaSO}_4 + \text{SiO}_2 = \text{BaFeSiO}_4 + \text{SO}_2$ , welche sich bereits bei Rothglut vollzieht, das als FeS vorhandene Fe bei einer T. in die — sehr leicht schmelzbare — Schlacke, bei welcher CoS und NiS noch intakt bleiben. Nach Wagner (W. J. 1870. 151; D. 197. 430) kann man den soweit als möglich von Fe befreiten Rohstein durch Schmelzen mit 7 bis 8 % NaNO<sub>3</sub> und der gleichen Menge von Soda raffiniren. Dabei stieg der Gehalt an Ni von 25 auf 41 %, der an Cu von 37 bis auf 58 %, während der Fe-Gehalt von 10,58 % auf 0,25 % herabsank. Ein Ueberschuss von NaNO<sub>3</sub> verschlackt einen Theil des Ni, jedoch kein Cu. — A.d.) Ueber das Verfahren von Manhes und David berichtet Langguth (Berg- und hüttenm. Z. 1888. 295): Norwegische und schwedische 2 bis 4 %ige Nickelerze werden im Schachtofen von 5 m Höhe und 1 m Weite, mit 3 Formen von 7 cm Weite 8 cm über der Sohle, mit Coaks bei 20 cm Wasserpressung verschmolzen. Die Beschickung besteht auf 1000 Pfd. aus 140 Pfd. gebranntem Kalk, 100 Pfd. Kalkstein und Konverterschlacke; der flüss. 30 %ige Stein wird direkt in einen mit feuerfestem Material ausgefütterten Konverter mit seitlichen Düsen abgestochen und darin auf 75 bis 77 % angereichert. Dies dauert 20 bis 25 Min. Die Flamme ist beim Bessemern erst kurz und gelb, wird dann weisser, nach 2 bis 3 Min. rauchig, wobei S und As entweichen und der ganze Inhalt heftig kocht; in letzterem Stadium des Prozesses oxydirt sich das Fe, der Rauch verschwindet, die Flamme wird heller. Bei der Entleerung des Ofeninhalts in eine eiserne Form sondert sich Stein mit 75 bis 77 % Ni und Co von der Schlacke mit 1 bis 2 % Ni und Co, welche letztere zum Schachtofenschmelzen zugegeben wird.

B. Gewinnung des Ni aus der Ni-reichen Speise. Die Begleiter des Ni werden von diesem nach einer der oben beschriebenen Methoden (S. 489) theils auf trockenem, theils auf nassem Wege getrennt. Für die technische Arbeit eignet sich namentlich die wiederholte Röstung und Schmelzung mit NaNO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ueberführung des As-frei gewordenen Produkts in Sulfat, wobei die verd. kalte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> das FeO<sub>4</sub> grossentheils ungelöst lässt, Beseitigung von Cu, Pb, Bi durch H<sub>2</sub>S, von Fe durch Chlorkalk und Kalkstein, von Co durch weiteren Zusatz von Chlorkalk, Fällung des Ni als Ni(OH)<sub>2</sub> oder NiCO<sub>3</sub>. Der Nickel-

niederschlag enthält gewöhnlich  $\text{CaSO}_4$  und wird davon durch Glühen und Ausziehen des Rückstandes mit kalter verd.  $\text{HCl}$ , welche  $\text{NiO}$  zurücklässt, hingegen  $\text{CaSO}_4$  löst, befreit, oder rascher durch Schmelzen mit Soda, Extrahiren mit  $\text{H}_2\text{O}$ , dann mit kalter verd.  $\text{HCl}$ . Nach Künzel genügt zur Umwandlung des  $\text{CaSO}_4$  in  $\text{CaCO}_3$  viertelstündiges Kochen des Oxyds mit konz. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Das gereinigte  $\text{NiO}$  wurde früher mit Mehl und Rübensaft oder anderen ähnlichen Mischungen zu Teigplatten geformt, diese zu Würfeln zerschnitten, rasch getrocknet und in Thontiegeln zwischen Kohlepulver dreistündiger Weissglut ausgesetzt. Man erhielt so das  $\text{Ni}$  in gesinterten Würfeln. Nach Künzel ist es vortheilhafter, das  $\text{NiO}$  ohne Bindemittel zu Würfeln zu pressen und diese zwischen grobem Kohlepulver zu glühen. An den Würfeln findet erst äusserlich Reduktion zu  $\text{Ni}$ , dann Kohlhung des Metalls statt. Das Kohlenstoffnickel wirkt reduzierend auf die nächste Schicht  $\text{NiO}$ , nimmt wieder  $\text{C}$  auf, gibt diesen an die benachbarten Metallschichten ab u. s. w. Theils durch diesen, mit von Aussen nach Innen vorschreitender Cämentation verbundenen Reduktionsprozess, theils durch Diffusion von  $\text{CO}$  ins Innere der Würfel werden diese beim Künzelschen Verfahren schliesslich durch die ganze Masse desoxydirt (und gleichzeitig gekohlt). Ausserdem hat Künzel sein Verfahren für continuirlichen Betrieb eingerichtet. Das Künzel'sche Verfahren wurde jedoch wieder verlassen. — Viel einfacher gestaltet sich die Gewinnung des Metalls bei Garnierit und anderen neukaledonischen Erzen, da sie weder  $\text{As}$  noch  $\text{S}$  und meist nur minimale Mengen von  $\text{Co}$  enthalten. Garnier, in der Hütte zu Septèmes, Dep. Bouches du Rhône, erhält daraus durch ein dem gewöhnlichen Hohofenprozesse nachgebildetes Verfahren ein  $\text{C}$  und  $\text{Fe}$  enthaltendes Gussnickel oder Ferronickel, welches, im Siemens-Martinofen in Berührung mit  $\text{NiO}$  bei oxydirender Flamme und Oberwind erh. und zuletzt durch Zugabe von manganreichem Rohnickel von aufgenommenem  $\text{O}$  befreit, zum Nickel des Handels verarbeitet wird. — Hessel zieht es vor, durch Schmelzen von neukaledonischen Erzen mit Sodarückständen oder Alkalipolysulfiden ein  $\text{S}$ -haltiges Zwischenprodukt darzustellen und dieses nach einer der vorhin angegebenen Methoden weiter zu verarbeiten. — Christofle fällt aus dem heiss bereiteten Salzsäureextrakte der neukaledonischen Erze das  $\text{Ni}$  als Oxalat und führt dieses direkt (siehe oben) in Metall über. Oder er digerirt die zerkleinerten und durch Auslesen und Schlämmen von den eisenreicheren Beimengungen befreiten Erze mit kalter verd.  $\text{HCl}$  oder heisser Oxalsäurelsg., wodurch nur  $\text{Fe}$  gelöst wird, und verschmilzt in Tiegeln oder Flammöfen unter Zusatz von  $\text{C}$  und  $\text{CaCO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  auf Metall. — Die Fonderie de Nickel et Metaux blancs in Paris erhält durch Schmelzen der  $\text{Ni}$ -Rohsteine oder der Verhüttungsprodukte neukaledonischer Erze mit  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  und dann mit  $\text{MnO}_2$ , nöthigenfalls unter Zusatz von etwas  $\text{Al}$  vor dem Abstiche, unmittelbar schmiedbares Ferronickel. — André zuerst, dann Christofle haben auch die elektrolytische Abscheidung im Grossen versucht; sie scheint derzeit nicht rentabel. (Näheres über die Metallurgie des  $\text{Ni}$  siehe in Muspratt-Stohmann, Encykl. Handbuch d. Ch., 3. Aufl., 5, 482; Hofmann's Ber. ü. d. Wiener Weltausstellung, 2, 859; Schweder, Berg- und hüttenm. Z. 1879, 84 u. 105; Donath, D. 236, 327; Natusch, Ch. C. 1890, II, 680; Schöneis, Ch. C. 1890.

II. 929.) Bei vorstehender Darstellung der Ni-Gewinnung konnte leider auf die neuesten und zweckmässigsten Verfahrungsarten nicht eingegangen werden, da diese meist als Fabrikationsgeheimnisse geschützt werden.

Physikalische Eigenschaften. Zuweilen anscheinend regulär kryst. in gestrickten Aggregaten (Rose, P. A. 107. 448). SG. des mit H reduzierten Ni 8,975 bis 9,261 (Rammelsberg, P. A. 78. 93), des aus Oxalat durch H gewonnenen, unter Borax umgeschmolzenen 8,575 (Tompson), des mit CO reduzierten 8,279 (Richter), 8,402 (Tourte N. Gehl. 7. 442), des mittelst C geschmolzenen Metalls 8,38 (Tupputi), 9,0 (Vauquelin und Haüy), 8,90 (Schröder, P. A. 106. 226), des aus  $\text{NiCl}_2$  mittelst H reduzierten 8,637 (Brunner, Kasten Arch. 14. 177). Das geschmiedete Metall besitzt gegen  $\text{H}_2\text{O}$  von  $3,9^\circ$  als Einheit SG. 8,82, mit C reduziert (Tupputi) 8,666, mit CO reduziert (Richter) 8,932 (Tourte). Im kompakten Zustande ist es silberweiss mit graugelber Nuance, stark glänzend, sehr politurfähig, in reinem Zustande weich wie Cu, sehr ziehbar, schmiedbar, schweisssbar, in Form gezogenen Drahtes 1,5 Mal so zäh wie gleich dicker Eisendraht. Es ist ungefähr so schwer schmelzbar wie das reine Mn.  $S = 1392^\circ$  und  $1420^\circ$  (Schertel, P. A. [2] Bbl. 4. 542);  $1450^\circ$  (Pictet, C. r. 88);  $1600^\circ$  (van d. Weyde nach Carnelley, B. 1879. 441). Das bei niederer T. reduzierte Metall ist schwammig und grau. Durch H reduziert und komprimirt, besitzt es bei  $40^\circ$  den linearen Ausdehnungskoeffizienten 0,00001279, welcher bei mittlerer T. für je  $1^\circ$  Temperaturveränderung um  $0,71 \cdot 10^{-8}$  variirt: von  $0^\circ$  bis  $100^\circ$  nimmt die Längeneinheit um 0,001286 zu (Fizeau, C. r. 68. 1125). Spez. Wärme zwischen  $14$  und  $97^\circ = 0,10916$  (Regnault, A. 121. 237). Refraktionsäquivalent nach Gladstone (J. 1868. 118; 1869. 172) 10,4, spez. Brechungsvermögen 0,177. Das Absorptionsspektrum des Nickeldampfes zeigt eine leichte, kontinuierliche Auslöschung in Blau (Lockyer und Roberts, J. 1875. 124). Die hellsten Linien des Emissionsspektrums des Ni besitzen nach Lecoq de Boisbaudran die Wellenlängen 5476 (in Gelb), 5081, 5036, 5017, 4984 (in Grün), 4715 (in Blau), 4401 (in Indigo) (vergl. die Untersuchungen von Kirchhoff, Thalén, Cornu, Hartley und Lockyer). Ni ist magnetisch (Faraday, P. A. 70. 24; Rowland, J. 1875. 115). Elektrische Leitungsfähigkeit bezogen auf Hg von  $0^\circ = 7,374$ , umgerechnet aus den auf Leitungsfähigkeit des harten Ag bezogenen Zahlen mit der Annahme, dass dessen Leitungsfähigkeit  $= 56,252$  (Matthiessen und Vogt, Phil. Mag. [4] 26. 242; P. A. 118. 431; A. 128. 128). Das Verhältniss seines Magnetismus zu dem des Fe bei gleichem Gewichte für die Einheit der magnetisirenden Kraft ist nach Plücker (P. A. 74) bei feiner Vertheilung der Metalle 4658:10000. Es verliert seinen Magnetismus schon bei  $350^\circ$  vollständig (Gangain, C. r. 82. 1422. 685; 83. 661), nach Plücker (P. A. 75. 177) ist die magnetische Kraft des Ni bei  $350^\circ$  mindestens 50 Mal geringer als bei  $50^\circ$  (vergl. auch Faraday, J. 1856. 207). Ueber Magnetisirung von Ni durch den galvanischen Strom siehe Barret (J. 1874. 145), Magnetismus von Ni-Verbindungen Wiedemann (P. A. 126. 1; 135. 177).

Ein Gehalt an C macht Ni leichter schmelzbar und bewirkt, dass es sich beim Erstarren kontrahirt. Kohlenstoffnickel ist weich und nicht härtbar (Boussingault, Chem. Ind. 130), nicht walz- und streck-



bar und lässt sich nicht schmieden und nicht schweissen. Diese ungünstigen Eigenschaften werden dem C-haltigen Ni durch Zusatz von Mn oder nach Garnier (C. r. 91. 331; J. 1880. 1262) durch Zusatz von 0,3% P zum geschmolzenen Metalle benommen. Die Aufnahme von CO hat nach Fleitmann zur Folge, dass das Metall spröde, porös und krystallinisch wird und seine Ziehbarkeit verliert. Durch einen Zusatz von nur 0,12% Mg wird es jedoch wieder walz-, zieh- und schweisbar (Fleitmann, B. 1879. 454).

Atomgewicht. Nach der Neuberechnung von Meyer und Seubert (Die Atomgew. d. Elem. Leipzig 1883) fanden (für H = 1) das AG. des Ni: Rothoff (P. A. 8. 184) durch Umwandlung von NiO in NiCl<sub>2</sub> und Wägung des aus letzterem erhaltenen AgCl 58,91, Erdmann (J. pr. 55. 193) durch Reduktion von NiO mittelst H 58,51, Schneider (P. A. 101. 387; 107. 605; 130. 303; A. ch. 104. 220; 113. 79; vergl. Marignac, Arch. phys. nat. 1. 373) durch Analyse des Oxalats (C- und Ni-Bestimmung) 57,92, Dumas (A. 113. 24) durch Analyse von wasserfreiem NiCl<sub>2</sub> (Bestimmung von NiCl<sub>2</sub>:Ag) 58,89, Russel (A. 126. 335) durch Reduktion von NiO mittelst H 58,59, Sommaruga (A. W. II. 54. 57; Fr. 6. 347) durch Bestimmung von SO<sub>3</sub> in Nickelkaliumsulfat  $\text{NiK}_2(\text{SO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  58,35, Winkler (Fr. 6. 22) durch Umsetzung von Ni mit Lsg. von NaAuCl<sub>4</sub> 59,13, Lee (B. 4. 789) durch Glühen von Strychninnickelcyanid 58,00 und (ibid.) durch Glühen von Brucinnickelcyanid 57,9. Meyer und Seubert entscheiden sich für 58,6. Zimmermann fand (A. 232. 324) durch Reduktion des NiO in H 58,56 als Mittel aus 11 Versuchen (O = 15,96).

Auf das richtige AG. des Au (196,64) bezogen, ist das des Ni 59,27 (Krüss, A. 238. 241). Baubigny fand (C. r. 97. 854, 906, 951, 1369) durch die Analyse des Sulfats Ni 58,678, wenn O = 16. Vor kurzer Zeit haben Krüss und Schmidt (B. 1889. 11) die Richtigkeit der Winkler'schen AG.-Bestimmung, welche für Co und Ni fast identische Werthe geliefert hatte, bestritten und auf Grund ihrer bis heute noch nicht abgeschlossenen Versuche (vergl. auch Krüss und Schmidt, B. 1889. 2026 und Krüss, D.R.P. 48547, mitgetheilt in B. 1889. 612; Krüss und Schmidt, Zeitschr. für anorgan. Ch. 2. 235) dem heute als Element Ni angesehenen Körper die Einheitlichkeit abgesprochen. Vergl. dagegen Winkler (B. 1889. 890) und Fleitmann (Ch. Z. 13. 757 und B. 1889. 472c). Schützenberger (C. r. 114. 1149) fand durch Ueberführung von NiSO<sub>4</sub> in NiO 58,57 und 58,72.

Werthigkeit. Ni ist in seinen Verbindungen meist zweiwerthig; im Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> könnte es vierwerthig angenommen werden und im Nickeltetracarbonyl (siehe dieses) sind Mond und Nasini geneigt, es achtwerthig anzunehmen.

Chemisches Verhalten. Gegen chemische Agentien ist Ni widerstandsfähiger als Fe. Zwar ist feinvertheiltes, bei möglichst niedriger T. reduziertes Ni pyrophorisch, in kompaktem Zustande oxydirt es sich jedoch bei gewöhnlicher T. selbst an feuchter Luft gar nicht. Beim Erhitzen läuft es wie Stahl an und liefert beim Glühen einen grünlichgrauen Hammerschlag. In reinem O verbrennt Nickeldraht unter Funkensprühen. Auf H<sub>2</sub>O wirkt es erst bei Rothglut und da nur träge ein, indem kryst. NiO entsteht (Regnault, A. ch. 62. 352).

Verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HCl}$  sowie konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wirken nur schwer auf Ni ein (Tissier, C. r. 50. 106), verd.  $\text{HNO}_3$  löst es leicht, gegen konz.  $\text{HNO}_3$  verhält es sich wie das Fe passiv (Deville, Nicklès, C. r. 38. 284). Käufliches Ni wird nicht nur gegen rauchende, sondern auch gegen gewöhnliche  $\text{HNO}_3$  passiv und Fe wird es gegenüber der gewöhnlichen Säure durch Berührung mit Ni; während N-haltiges Fe durch Glühen in H mit dem N die Passivität verliert, bleibt N-haltiges Ni passiv, weil es selbst in H geglüht hartnäckig etwas N zurückhält (St. Edme, C. r. 106. 1079). Reines, poröses Ni vermag 165 Vol. H aufzunehmen, wenn man es als —Elektrode im Voltameter verwendet; es verliert den H im Verlaufe von 2 bis 3 Tagen, wenn es ausserhalb des Stromes in  $\text{H}_2\text{O}$  getaucht wird (Raoult, C. r. 69. 826; Böttger, D. 201. 80; siehe auch I. S. 372). Cl und Br verbinden sich mit Ni bei höherer T. unter Feuererscheinung, J nur mit feinvertheiltem bei niedriger T. reduziertem Metall. Auch die Vereinigung, mit S findet beim Erhitzen unter starker Feuererscheinung statt.  $\text{SO}_2$  wird durch glühendes Ni zersetzt. Es vereinigt sich mit P und wird durch einen geringen P-Gehalt — 0,5% — leichter giess- und schmelzbar (Künzel), durch einen grösseren Gehalt an P hingegen spröde (Garrier). Durch sehr wenig As wird Ni schon vor dem Löthrohre schmelzbar, ohne seine Ziehbarkeit und seinen Magnetismus einzubüssen, mehr As macht es spröde. Aehnlich wie Fe vermag Ni auch C und Si, nach Gard (J. 1877. 267) von ersterem bis 9,5%, von letzterem bis 6,5%, aufzunehmen, wenn man das Metall oder NiO mit Kohle und Quarz schmilzt. C ist in gekohltem Ni zum grösseren Theile als Graphit bei langsamem, zum grösseren Theile als Kohlenstoffnickel bei raschem Erkalten enthalten (Pebal, A. 233. 100). Stark gekohltes Ni ist strahlig kryst. und leichter schmelz- und giessbar als reines Metall. Nach Bell wird  $\text{CO}_2$  durch Ni bei Rothglut zu CO reduziert (J. 1871. 265), nach Mond und Langer wird gerade umgekehrt CO durch Ueberleiten über höchstens rothglühendes Ni in  $\text{CO}_2$  und C zerlegt, welches letztere sich mit Ni vereinigt (Ch. C. 1891. II. 32). Kohlenwasserstoffe liefern nach Mond und Langer mit höchstens rothglühendem Ni Kohlenstoffnickel und H. Mit vielen Metallen vermag sich Ni zu legiren. Die Salze des Ni leiten sich ausschliesslich vom NiO ab.

Erkennung. Borax schmilzt mit Nickelverbindungen zu einer klaren, in der Hitze braunvioletten, in der Kälte rothbraunen oder rothgelben Perle, welche in der Reduktionsflamme grau und trübe wird. Mit Soda auf Kohle erh., bilden Nickelverbindungen weisse, glänzende, duktile Metallfitter, welche sich in  $\text{HNO}_3$  mit grüner Farbe lösen (Bunsen, A. 138. 257; Genth. A. 60. 208). Sehr kleine Mengen von Ni in Form von Salzen können bei Abwesenheit anderer färbender sowie mit Alkalirhodaniden Farbenreaktionen liefernder Substanzen durch die zarte Rothfärbung auf Zusatz löslicher Rhodanide erkannt werden (Braun, J. 1868. 376). Zur Erkennung von sehr kleinen Mengen Ni neben Co dient die in der Lsg. eines Nickeldoppelcyanids durch Zn bewirkte Rothfärbung (Papasogli, J. 1879. 1055). Andere zur Erkennung von Ni in Verbindungen taugliche Reaktionen sind von Jorissen (Fr. 21. 208) sowie von Donath und Mayrhofer (Fr. 20. 379) angegeben worden. (Siehe auch das Verhalten der Ni-Salze S. 499).

**Anwendung.** Ni wird namentlich in Form von Blechen und als Plattirung auf anderen Metallen, besonders auf Eisen zu Geräthen, ausserdem zu vielen und wichtigen Legirungen, auch zu galvanischen Ueberzügen auf anderen Metallen benutzt.

## Nickel und Sauerstoff.

Genau bekannt ist nur ein Oxyd des Ni: Nickeloxydul NiO. Das Nickeloxyd  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  und einige Nickeloxyde, welche mehr O enthalten als  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , sind nicht genügend studirt. Sämmtliche Nickeloxyde gehen beim Glühen an der Luft schliesslich in NiO über. Nur NiO kann als basenbildendes Oxyd betrachtet werden.

**Nickelsuboxyd**  $\text{Ni}_2\text{O}$  (?) erhielt Müller durch Einwirkung von H auf NiO bei 210 bis 214° (P. A. 136. 59), Bell durch schonende Reduktion von NiO mittelst CO (Ch. N. 23. 258).

## Nickeloxydul.

### Nickelmonoxyd.

NiO: MG. 74,56<sup>1)</sup>: enthält in 100 Thln. 78,59 Ni, 21,41 O.

Findet sich natürlich als Bunsenit, mitunter im Rosettenkupfer als metallglänzende, reguläre, grauschwarze, mikroskopische Octaëder (Genth, A. 53. 139; P. A. 74. 439; Sandberger, J. 1851. 752; J. 1860. 190; D. 155. 462). Entsteht aus  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  oder Nickelkarbonat durch Glühen, muss aber dann in H auf 100° erh. werden, um etwas überschüssigen O abzugeben (Erdmann, J. pr. 7. 249); durch anhalten-des Glühen vor dem Gebläse von  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  (Russell, Soc. [2] 1. 58) oder von  $\text{NiSO}_4$ , in letzterem Falle bei Gegenwart von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  kryst. (Debray, C. r. 52. 985); durch Glühen von Ni in  $\text{H}_2\text{O}$  in hell-olivengrünen, kleinen Kryst. (Regnault, A. ch. 62. 352) oder von Ni mit Salpeter, durch Glühen von  $\text{NiCl}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Behandlung mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Regnault, A. ch. 62. 352); durch Erhitzen von Nickelborat mit CaO im Porzellanofen und Behandlung mit kalter verd. HCl, um das Calciumborat zu lösen (Ebelmen, C. r. 33. 256; J. 1851. 16) in grünen, regulären Octaëdern; durch Erhitzen von  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  für sich oder in H auf 190 bis 230° (Moissan, A. ch. [5] 21. 199; Wright und Luff, Soc. 33. 1; Müller, P. A. 136. 51) oder in  $\text{NH}_3$ -Gas auf höchstens 200°, im geschlossenen Rohre auf 150° (Vorster, Dissert., Göttingen 1861; J. 1861. 310). Grünlich graugelb bis olivengrün, je nach der T. [aus  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  oder Karbonat] oder reingrün [aus  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ] oder pistaciengrün (Bunsenit). SG. des natürlichen 6,398, des künstlichen kryst. 6,661 (Rammelsberg, P. A. 78. 96), 6,8 (Ebelmen). Ist nach Elsner (J. 1866. 35) in der Hitze des Porzellanofens etwas flüchtig [siehe bei  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ].

<sup>1)</sup> Minimum.

Nicht zu heftig geglühtes NiO wird durch H von 220° ab, durch CO von 120° ab, durch C von 450° ab (Wright und Luff), durch NH<sub>3</sub>-Gas von 200° ab (Vorster) reduziert, durch K oder Na oberhalb ihres S. unter Lichterscheinung. An der Luft erh., nimmt es bei 350° bis 440° O auf unter Bildung eines schwarzen Oxyds (Moissan), welches durch weiteres Erhitzen auf 600° wieder zu NiO reduziert wird. Stark geglüht gewesenes NiO oxydirt sich bei nachträglichem, gelindem Glühen an der Luft nicht wieder (Russell). Ozon oxydirt es zu Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Schönbein, J. pr. 93. 35). NiO löst sich, ausser wenn es stark geglüht war oder in der künstlich dargestellten kryst. Form vorliegt, leicht in stärkeren Säuren, das unlösliche in schmelzendem KHSO<sub>4</sub>. Auch NH<sub>3</sub> löst es mit schön violetter Farbe. Aus Ammoniumsalzen treibt es NH<sub>3</sub> aus.

### Nickelhydroxydul.

#### Nickeloxydulhydrat.

Ni(OH)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O (bei 100° getrocknet); MG. 92,52<sup>1)</sup>: 100 Thle. Ni(OH)<sub>2</sub> enthalten 63,34 Ni, 34,50 O, 2,16 H.

Fällt aus Nickelsalzlsgn. durch Alkalien als voluminöser, apfelgrüner Niederschlag, vollkommen frei von basischen Salzen nur aus einer Lsg. von Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> durch überschüssige, kalte, von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> freie Natronlauge (Teichmann, A. 156. 17) heraus oder wird beim Erhitzen einer Lsg. von NiO oder Nickelkarbonat in wässrigem NH<sub>3</sub>, auch bei blossem längerem Stehen einer solchen als grünes Krystallpulver erhalten (Gmelin-Kraut. 6. Aufl. III. 539). Teichmann wäscht den Niederschlag mit kaltem H<sub>2</sub>O, nach Verschwinden der alkalischen Reaktion mit ammoniakalischem H<sub>2</sub>O, zum Schlusse mit kochendem. Bildungswärme aus (Ni, O, H<sub>2</sub>O) 60840 cal., Neutralisationswärme gegen HCl: [Ni(OH)<sub>2</sub>. 2HCl aq] 22580 cal. gegen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (NiO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aq) 26110 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. Leipzig 1883. 111. 307).

H<sub>2</sub>O nimmt nur Spuren von Ni(OH)<sub>2</sub> auf; feucht und noch alkalisch reagirend wird es von Luft bei gleichzeitiger Gegenwart von SO<sub>2</sub> in Folge von Ozonbildung oxydirt, durch einen Ueberschuss von SO<sub>2</sub> aber wieder regenerirt (Wicke, Z. 1865. 86). Gegen die Angabe von Schönbein (J. pr. 93. 35) wird es von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nach Bayley (Phil. Mag. [5] 7. 126; J. 1879. 85) nicht oxydirt, hingegen durch Cl, Br und durch NaOCl in Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> umgewandelt (s. u.). Mit einem Ueberschusse von Alkali oder Erddalkali gefällt, hält Ni(OH)<sub>2</sub> eine gewisse Menge der in diesen Hydroxyden enthaltenen Metalle fest. Bei anhaltendem Waschen mit H<sub>2</sub>O wird der Niederschlag alkalifrei. War die Fällung mit Ca(OH)<sub>2</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub> ausgeführt worden, so kann Ca, Sr, Ba selbst durch heisses H<sub>2</sub>O der Fällung nicht entzogen werden. Lsgn. von Metallen, deren Hydroxyde in H<sub>2</sub>O unlösl. oder wölsl. sind, geben, mit Ni-Lsg. gemischt, mit NH<sub>3</sub> Fällungen, welche Verbindungen von NiO und MO in hydra-

<sup>1)</sup> Minimum.

tischem Zustande enthalten (Berzelius). So wurden die Verbindungen von NiO mit MgO, PbO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gewonnen.

Ni(OH)<sub>2</sub> löst sich leicht in Säuren, NH<sub>3</sub> und NH<sub>4</sub>-Salzen. Es ist eine starke Base und bildet, falls die Säure nicht chromogen ist, meist grüne, im H<sub>2</sub>O-freien Zustande gelbe Salze vom Typus NiX<sub>2</sub>. Sie entstehen aus Ni(OH)<sub>2</sub>, NiO, Nickelkarbonat, dem Metall und durch doppelte Umsetzung, ferner aus Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und dessen Hydraten, sowie den anderen O-reicheren Nickeloxyden durch Einwirkung selbst kalter verd. Säuren unter gleichzeitiger Entwicklung von O. Sie sind zum Theile in H<sub>2</sub>O lösl., wie die Halogensalze mit Einschluss des Fluorids, das Sulfat, Nitrat, Chlorat, Dithionat, primäre Phosphat u. s. w., zum Theile unlösl., wie das neutrale Phosphat, Karbonat u. s. w. Die Halogensalze sind bei Ausschluss der Luft unzersetzt flüchtig; die Salze nicht feuerbeständiger Säuren hinterlassen beim Glühen NiO, nur das Sulfat ist hierbei widerstandsfähiger.

Die Nickelsalze werden in wässriger Lsg., welche Lackmus schwach röthet, durch Alkalien als Ni(OH)<sub>2</sub>, unlösl. im Ueberschusse des Fällungsmittels, gefällt; Weinsäure und Citronensäure und mehrere andere organische Säuren verhindern, NH<sub>4</sub>-Salze erschweren die Fällung. NH<sub>3</sub> bewirkt je nach seiner Menge die Abscheidung von basischen Salzen, oder eine unvollständige Fällung von Ni(OH)<sub>2</sub> oder bei Gegenwart einer genügenden Menge von NH<sub>4</sub>-Salzen Lsg. zu einer blauen Flüss., welche auf Zusatz von viel Alkali Ni(OH)<sub>2</sub> fallen lässt; Ammoniumkarbonat gibt einen hellgrünen, im Ueberschusse des Fällungsmittels mit grünlich-blauer Farbe lösl. Niederschlag, Alkalikarbonate einen ähnlich gefärbten; BaCO<sub>3</sub> fällt nur die Lsg. des Sulfates, die Lsgn. anderer Ni-Salze in der Kälte bei Gegenwart von NH<sub>4</sub>Cl gar nicht, ohne dieses theilweise bei längerem Stehen (Rose); ebenso verhalten sich die Carbonate des Sr, Ca, Mg; nach Demarçay tritt durch diese Carbonate in der Kochhitze Fällung ein, während CaCO<sub>3</sub> auch in der Hitze nach Fuchs (Schw. 62. 691) unwirksam bleibt; Alkalihypochlorite schlagen in der Siedhitze bei Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat alles Ni als hydratisches Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nieder (Popp, A. 131. 363). Alkalinitrite liefern nur bei Gegenwart von Salzen des Ba, Sr, Ca gelbe, kryst., in kaltem H<sub>2</sub>O schwer, in heissem leichter mit grüner Farbe lösl. Niederschläge (Erdmann, J. pr. 97. 385). Neutrale Nickelsalze der Mineralsäuren geben mit H<sub>2</sub>S einen sehr geringen Niederschlag von schwarzem NiS, bei auch minimalem Säureüberschuss aber gar keinen. Aus neutralen Lsgn. fällt um so mehr NiS, je schwächer die Säure; aus neutralen oder nicht sehr stark essigsäuren Lsgn. des Acetats wird Ni durch H<sub>2</sub>S vollständig gefällt. Nur viel freie Essigsäure hält die Fällung ganz hinten (Wackenroder, N. Brandes Arch. 16. 123).

Fügt man einer kleinen Menge freier Mineralsäure enthaltenden Nickellsg. etwas NiS hinzu, so wird nun durch H<sub>2</sub>S alles Ni gefällt (Baubigny, B. 1882. 1569, 1437, 2227). Schwefelalkali fällt vollständig NiS, bei Anwendung von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S löst sich etwas NiS im Fällungsmittel mit brauner Farbe. MnS und CoS setzen sich mit neutralen Nickellsgn. zu NiS um. Durch Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird besonders leicht bei Gegenwart von freier Essigsäure aus neutralen Nickellsgn. in der Hitze NiS gefällt (Rose). Schwefligsaures Alkali scheidet beim Kochen basisches Salz aus (Berthier). Alkaliphosphat gibt einen grünlich-

weissen, KCN einen ebenso gefärbten Niederschlag, lösl. im Ueberschusse des Cyanids und durch HCl als  $\text{Ni}(\text{CN})_2$ , auch durch  $\text{HgO}$ , hingegen nicht durch  $\text{H}_2\text{S}$ , Alkalien oder deren Sulfide aus dieser Lsg. fällbar. Mit überschüssigem KCN versetzte Nickellsgn. lassen durch Cl oder  $\text{NaClO}$  beim Erhitzen schwarzes Nickelhydroxyd fallen (Trennung von Co; Liebig, A. 87. 128). Ferro- und Ferricyankalium liefern grünlichweisse, bezw. gelbgrüne, in HCl unlösl. Fällungen. Nickel-ferricyanid ist in KCN und in  $\text{NH}_3$  lösl. (Clarke, Fr. 9. 383).

Aus Lsgn. von  $\text{NiSO}_4$  oder  $\text{NiCl}_2$  wird nach Becquerel durch überschüssiges Zinkpulver alles Ni als schwarzes Pulver gefällt. Nach Tupputi scheidet jedoch Zn aus Nickelsalzlsgn. nur grüne Flocken aus und bildet gleichzeitig das entsprechende Zinknickeldoppelsalz. Aehnlich verhalten sich Nickellsgn.,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  ausgenommen, gegen Cd und Sn (Fischer, P. A. 9. 265; 22. 495). Bleihydroxyd fällt aus dem Nitrat und Chlorid, Zinnhydroxyd und  $\text{HgO}$  aus Chlorid beim Kochen  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (Demarçay, A. 11. 251), ebenso  $\text{Co}(\text{OH})_2$  (Anthon).

### Nickeloxyduloxys.

Man erh. nach Baubigny  $\text{NiCl}_2$  in feuchtem O auf 350 bis 440°; metallischgraue, mikroskopische Kryst. von Spinellform (C. r. 87. 1082). Moissan (A. ch. [5] 21. 199) erhielt graues, pulveriges  $\text{Ni}_3\text{O}_4$  durch Erhitzen von  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  in H auf 190°. Andere Nickeloxyduloxys, vielleicht Gemenge von Ni und O, deren O-Gehalt zwischen dem des NiO und des  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  steht, sollen sich nach Schönbein (J. pr. 93. 35) durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  bilden (? s. o.).

$6\text{NiO} \cdot \text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  hat Rose (P. A. 84. 571) durch Erhitzen von basischem Nickelkarbonat auf 300° als schwarzes Pulver erhalten, welches bei gelindem Glühen  $\text{H}_2\text{O}$ , aber nicht O verliert.

### Nickeloxyd.

Nickelsesquioxys (Nickelhyperoxyd).

$\text{Ni}_2\text{O}_3$ : MG. 165,08<sup>1)</sup>; 100 Thle. enthalten 71 Ni, 29 O.

Wurde von Proust durch gelindes Erhitzen von Nickelkarbonat an der Luft, von Berzelius und von Vorster durch Zersetzung von  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  unterhalb der Glühhitze, von Wächter (J. pr. 30. 321) ebenso aus dem Chlorat, von Schulze (J. pr. [2] 21. 407) durch Schmelzen von  $\text{NiCl}_2$  mit  $\text{KClO}_3$  als schwarzes Pulver vom SG. 4,846 (Herapath) erhalten. Geht bei anhaltendem Glühen in NiO über (Russell), löst sich unter Entwicklung von Cl in HCl, unter Entwicklung von O in Sauerstoffsäuren zu entsprechenden Salzen  $\text{NiX}_2$ , in  $\text{NH}_3$  unter Bildung von Nickeloxydulammoniak (Proust, Winkelblech, A. 13. 259; Müller, P. A. 136. 59), wird durch H bei 190° (Moissan), durch trockenes  $\text{NH}_3$  in der Hitze zu NiO reduziert (Vorster).

**Nickelhydroxyd.**  $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht bei der Elektrolyse von Nickelsalzlsgn. am +Pole in braunschwarzen Schichten vom SG. 2,744

<sup>1)</sup> Minimum.

(Wernicke, P. A. 141. 122). —  $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{Ni}_2(\text{OH})_6$  entsteht durch Oxydation von in  $\text{H}_2\text{O}$  suspendirtem  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  oder Nickelkarbonat durch  $\text{Cl}$  in der Kälte nach:  $3\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Cl}_2 = \text{Ni}_2(\text{OH})_6 + \text{NiCl}_2$  oder durch Chlorkalk (Proust, Böttger) oder  $\text{NaClO}$  (Demarçay) in der Wärme. Bildungswärme aus  $(\text{Ni}_2, \text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O})$  120380 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 307). Nach Wicke entsteht durch überschüssiges  $\text{NaClO}$   $\text{Ni}_4\text{O}_7$  neben  $\text{O}$ , zersetzt sich aber beim Erhitzen der Mischung unter Rückbildung von  $\text{Ni}_2(\text{OH})_6$ .

Durch  $\text{NaClO}$  oder  $\text{NaBrO}$  und  $\text{KOH}$  wird stets nur  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  gefällt, ebenso, wenn erst  $\text{Br}$ , dann  $\text{KOH}$  zugegeben wird. Bei umgekehrter Reihenfolge der Zusätze entsteht  $\text{Ni}_4\text{O}_7$ . Dieses wie  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  verlieren beim Erhitzen mit  $\text{KOH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{O}$  und verwandeln sich in Oxyde von variabler Zusammensetzung, meist  $\text{Ni}_3\text{O}_4$  (Schröder, Diss. Berlin 1889; Ch. C. 1890. 1. 933).

Nach Wicke (Z. 1865. 86) wird  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  in Luft, welche  $\text{SO}_2$  enthält, besonders rasch beim Schütteln mit Luft und alkalischer Lsg. von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  unter gleichzeitiger Ozonbildung zu  $\text{Ni}_2(\text{OH})_6$  oxydirt. Brauner Niederschlag, welcher zu einer schwarzen, amorphen Masse von muscheligem Bruche eintrocknet.  $\text{Ni}_2(\text{OH})_6$  verhält sich wie  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  (s. o.). Mit Alkalilauge lässt es sich unverändert kochen, wird es aber mit reinem  $\text{H}_2\text{O}$  oder unter Zusatz einer Spur einer Säure erh., so zerfällt es rasch in  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}$ . Es wird leicht durch  $\text{SO}_2$  (Wicke),  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (Schulze, J. 1864. 270), Natriumarsenit und Oxalsäure (Winkelblech) reduziert.

**Nickelsuperoxyd**  $\text{Ni}_4\text{O}_7$  entsteht durch Einwirkung von kaltem, überschüssigem Natriumhypochlorit auf  $\text{Ni}_2(\text{OH})_6$  nach:  $2\text{Ni}_2(\text{OH})_6 + 2\text{NaOCl} = \text{Ni}_4\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl} + \text{O}$ ; beim Erwärmen der Mischung wird  $\text{Ni}_2(\text{OH})_6$  zurückgebildet (Wicke, Z. 1865. 303). Nach Bayley wird durch  $\text{NaClO}$  aus Nickelsalzlsgn. nicht  $\text{Ni}_2(\text{OH})_6$ , sondern  $\text{Ni}_3\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  niedergeschlagen, welches schon beim Auswaschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  in sauerstoffärmere Oxyde, darunter  $\text{Ni}_8\text{O}_{11} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , übergeht (Ch. N. 39. 81).

## Nickel und Chlor.

**Nickelchlorür**  $\text{NiCl}_2$ ; MG. 129,34; enthält in 100 Thln. 45,30  $\text{Ni}$ , 54,69  $\text{Cl}$ . Entsteht aus feinvertheiltem  $\text{Ni}$  bei schwachem Glühen in trockenem  $\text{Cl}$  unter lebhafter Feuererscheinung (Rose, P. A. 20. 156) oder beim Erhitzen von  $\text{NiS}$  in  $\text{Cl}$  (Fellenberg), sowie durch Entwässerung des wasserhaltigen Salzes (Erdmann) und Sublimation. in diesem Falle bei Zutritt von Luft unter Bildung von etwas  $\text{Cl}$  und  $\text{NiO}$ . Bildet, sublimirt, musivgoldähnlich, sich fettig anfühlende Krystall-schuppen vom SG. 2,56 (Schiff). Beim Abdampfen wässriger Lsgn. und Trocknen des Rückstandes hinterbleibt es als braungelbe, erdige Masse. Wird beim Glühen in  $\text{H}$  zu Metall reduziert. Dabei und beim Erhitzen von  $\text{Ni}$  in  $\text{HCl}$  soll eine gasförmige  $\text{Ni}$ -Verbindung, in letzterem Falle neben  $\text{NiCl}_2$ , entstehen, welche sich dem abziehenden  $\text{H}$  und  $\text{HCl}$  beimengt, davon durch Filtriren mittelst Glaswolle nicht getrennt werden kann und beim Durchleiten durch ein an einer Stelle

erh. Glasrohr vor und hinter der heissen Stelle einen Ring von  $\text{NiCl}_2$  ansetzt (Schützenberger, C. r. 113. 177). Fe und Zn zeigen ähnliche Erscheinungen.  $\text{NiCl}_2$  wird beim Sublimiren durch O theilweise in Cl und NiO umgewandelt (Proust, Bucholz, Erdmann). Beim Schmelzen mit P entsteht Phosphornickel und  $\text{PCl}_3$  (Rose, P. A. 27. 117). Löst sich in wässerigem  $\text{NH}_3$  auch unter völligem Luftabschluss mit blauer Farbe (Erdmann). An der Luft zieht das sublimirte Chlorür langsam, das durch Abdampfen gewonnene schnell  $\text{H}_2\text{O}$  an, indem es erst citronengelb, dann grün wird. Das durch Abdampfen dargestellte  $\text{NiCl}_2$  löst sich rasch und unter Wärmeentwicklung, das vollkommen trockene nur langsam und nach längerem Kochen in  $\text{H}_2\text{O}$ , selbst nach Zusatz von HCl; nachdem es  $\text{H}_2\text{O}$  an der Luft angezogen, löst es sich leicht (Proust, Fellenberg). Das sublimirte trockene Salz wird von KOH nur langsam, aber ausschliesslich in  $\text{Ni(OH)}_2$  umgewandelt (Erdmann). Nach Baubigny löst es sich in HCl schwerer als in  $\text{H}_2\text{O}$ . Bildungswärme von  $\text{NiCl}_2$  aus  $(\text{Ni}, \text{Cl}_2)$  74530, Lösungswärme 19170 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 307).

$\text{NiCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  wird durch Abdampfen und Erkaltenlassen einer Lsg. von Ni in Königswasser oder NiO,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  oder Nickelkarbonat in verd. zureichender HCl in körnigen, grasgrünen Kryst., anscheinend vierseitigen Prismen gewonnen. Bildungswärme aus  $(\text{Ni}, \text{Cl}_2, 6\text{H}_2\text{O})$  74530 cal.; aus  $(\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O})$  20330 cal.. Lösungswärme —1160 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 307). Die Reaktion  $\text{Ni} + 2\text{HCl aq} = \text{NiCl}_2 \text{ aq} + \text{H}_2$  entwickelt 15070 cal. (Thomsen l. c.). Zerfliesst in feuchter, verwittert in trockener Luft, löst sich in 1,5 bis 2 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ , auch in Alk. (Tupputi, Marignac, Rech. sur les form. crist. Genève 1855. 21). Laurent (A. ch. [4] 36. 354) fand in dem Salze nur 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Es ist nach Marignac monoklin und isomorph mit  $\text{CoCl}_2$ . Aus sehr viel HCl enthaltenden Lsgn. erhält man  $\text{NiCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (Baubigny). Franz (J. pr. [2] 5. 274) fand bei  $17,5^\circ$ , bezogen auf  $\text{H}_2\text{O}$  von  $4^\circ$ , für Lsgn. nachstehender Konz. die untergeschriebenen SG.

Proz. $\text{NiCl}_2$	5	10	15	20	25
SG. . . .	1,0493	1,0995	1,1578	1,2245	1,3003

Mit verd.  $\text{NiCl}_2$  ausgeführte, kaum sichtbare Schrift auf Papier wird beim Erwärmen in Folge Bildung des wasserfreien Salzes gelb.

**Nickelchlorürammoniak**  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$  entsteht durch Einwirkung von trockenem  $\text{NH}_3$  auf wasserfreies  $\text{NiCl}_2$ , welches bei gewöhnlicher T.  $75^\circ$  davon aufnimmt, als weisses Pulver (Rose, P. A. 20. 104) oder in grossen, blauen Octaëdern beim Verdunsten einer Lsg. von  $\text{NiCl}_2$  in wässerigem  $\text{NH}_3$ , als hellblaues Pulver beim Versetzen derselben mit Alk. (Rose, Erdmann, J. pr. 7. 266; 19. 445). Verliert bei  $100^\circ$   $4\text{NH}_3$  (Rose); beim Erhitzen im Vakuum hinterbleibt  $\text{NiCl}_2$ ; bei heftigem Glühen tritt theilweise Reduktion zu Ni ein.

Verbindungen von  $\text{NiCl}_2$  mit organischen Stickstoffbasen siehe Lippmann und Vortmann (A. W. II. 78. 596).

**Nickelstannichlorür**  $\text{NiSnCl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ , wie die entsprechende Kobaltverbindung zu erhalten; mit dieser isomorphe, grüne Rhomboëder (Jørgensen, Danske Vidensk. Selsk. Skr. 1865. [5] 6).

**Ammoniumnickelchlorür**  $\text{NiCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl} + 6\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich aus einer Mischung von 1 Thl. mit wässerigem  $\text{NH}_3$  und 2 Thln. mit



**Nickelcarbonat** gesättigter HCl in grünen zerfließlichen, dem Mg-Salze isomorphen Kryst. aus (Hantz, A. 66. 283). Bei einem Ueberschusse von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erhielt Hantz heller oder dunkler gefärbte Tetraëder. Jörgensen (Gmelin-Kraut 6. Aufl. III. 561) tief citronengelbe, eigenthümlich ausgebildete Kryst. mit wechselndem, sehr geringem Gehalte an Ni. wesentlich aus  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bestehend. Tupputi erhielt auf diese Weise undeutliche grüne Kryst. Adams und Merrik (J. 1871. 308) wollen durch Verdunstung einer mit  $\text{BaCl}_2$  umgesetzten Lsg. von Nickelammoniumsulfat gelbe, sternförmige Kryst. von  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl} - 7\text{H}_2\text{O} (?)$  gewonnen haben.

**Kadmiumnickelchlorür**  $2\text{NiCl}_2 \cdot \text{CdCl}_2 - 12\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich nach dem nachstehenden Salze aus der gemischten Lsg. von 2 MG.  $\text{NiCl}_2$  und 1 MG.  $\text{CdCl}_2$  in schönen, dunkelgrünen, rhombischen Prismen aus. —  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{CdCl}_2 - 12\text{H}_2\text{O}$  wird neben dem vorhergehenden Salze, am besten aber beim freiwilligen Verdunsten einer gemischten Lsg. von 3 MG.  $\text{NiCl}_2$  und 2 MG.  $\text{CdCl}_2$  gewonnen. Grosse, dunkelgrüne, rhombische Prismen, isomorph mit dem analogen Co-Salze. Ist nur bei Gegenwart eines Ueberschusses von  $\text{NiCl}_2$  in Lsg. beständig. Verliert bei  $100^\circ$  10, bei  $160$  bis  $165^\circ$  die letzten 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (v. Hauer, A. W. II. 20. 40; J. 1856. 393; A. W. II. 17. 348; J. 1855. 394).

**Nickelmercurichlorür** erhielt v. Bonsdorff beim Verdunsten gemischter Lsgn. der Komponenten in zweierlei Formen. Zuerst schieden sich kleine, apfelgrüne Octaëder, vielleicht dem Quecksilbercalciumchlorid analog zusammengesetzt, dann schiefe, rhombische Säulen aus.

**Nickelchlorat**  $\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , aus  $\text{NiSO}_4$  und  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ ; dunkelgrüne, reguläre Octaëder, sehr zerfließlich, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und in Alk. schmilzt bei  $80^\circ$  im Krystallwasser, beginnt bei  $140^\circ$  sich unter Verlust von  $\text{H}_2\text{O}$ , O und Cl zu zersetzen, wird bei  $200^\circ$  in ein schwarzes Gemenge von NiO und  $\text{NiCl}_2$  umgewandelt, welches beim Glühen in gelblichgraues Nickeloxychlorid übergeht (Wächter, J. pr. 30. 321).

## Nickel und Brom.

**Nickelbromür**  $\text{NiBr}_2$  wird wie  $\text{NiCl}_2$  erhalten, sublimirt bei starker Rothglut in gelben, glimmerähnlichen Schuppen. Wird bei Rothglut durch O zu NiO zersetzt, zerfließt an der Luft, löst sich in Alk. und Ae., im sublimirten Zustande in  $\text{H}_2\text{O}$  nur langsam (Berthemet, A. ch. 44. 389).

$\text{NiBr}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  wird aus der wässerigen Lsg. des  $\text{NiBr}_2$ , aus Ni, Br und  $\text{H}_2\text{O}$  und aus NiO oder  $\text{NiCO}_3$  und wässriger HBr nach Abdampfen in grünen, beim Trocknen neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelb werdenden Kryst. gewonnen. Die wässrige Lsg. setzt an der Luft NiO ab (Berthemet, Rammelsberg, P. A. 55. 243). Bildungswärme von  $\text{NiBr}_2$  in Lsg. ( $\text{NiBr}_2, \text{aq}$ ) 71820 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 307).

**Nickelbromürammoniak**  $\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{NH}_3$  entsteht aus trockenem  $\text{NiBr}_2$  und  $\text{NH}_3$ -Gas als hellviolette Pulver, beim Erkalten einer Lsg. von  $\text{NiBr}_2$  in überschüssigem, warmem  $\text{NH}_3$  als hellblaue, pulverige Ausscheidung. Löst sich in wenig  $\text{H}_2\text{O}$  ohne Zersetzung, in mehr unter theilweiser Umwandlung in  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (Rammelsberg).

**Nickelbromat**  $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , analog dem Chlorat darzustellen; grüne Octaëder, zersetzt sich beim Erhitzen unter Abgabe von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}$  und  $\text{Br}$  (Rammelsberg, P. A. 55. 69). Optische Untersuchung der Kryst. (Marbach, P. A. 94. 412).

**Nickelbromatammoniak** fällt als blaugrünes Krystallpulver beim Versetzen einer Lsg. von  $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2$  in wässrigem  $\text{NH}_3$  mit Alk. Gibt beim Kochen mit  $\text{KOH}$  alles  $\text{NH}_3$  ab. Löst sich in  $\text{H}_2\text{O}$  unter theilweiser Zersetzung zu  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (Rammelsberg).

## Nickel und Jod.

**Nickeljodür**  $\text{NiJ}_2$  wird durch Erhitzen von feinpulverigem, reducirtem  $\text{Ni}$  mit  $\text{J}$  oder durch Erhitzen des Abdampfrückstandes der wässrigen Lsg. unter Ausschluss von Luft als Sublimat glänzender, eisenschwarzer, fettiger Blättchen erhalten. Sublimirt ohne zu schmelzen. bei Gegenwart von  $\text{O}$  unter theilweiser Umwandlung zu  $\text{NiO}$ . Zerfließt an feuchter Luft, löst sich in wenig  $\text{H}_2\text{O}$  mit rothbrauner, in viel mit grüner Farbe (Erdmann, J. pr. 7. 254).

$\text{NiJ}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich aus der bis zum Syrup konz. wässrigen Lsg. in blaugrünen sehr zerfließlichen Prismen ab. Wässrige Lsg. von  $\text{NiJ}_2$  nimmt mit braunrother Farbe viel  $\text{J}$  auf, entlässt es aber in der Kochhitze. Bildungswärme von  $\text{NiJ}_2$  in Lsg. ( $\text{Ni}, \text{J}_2, \text{aq}$ ) 41400 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 307).

**Nickeloxijodür**  $\text{NiJ}_2 \cdot 9\text{NiO} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  bildet sich beim Abdampfen einer wässrigen Lsg. von  $\text{NiJ}_2$ , aus  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  oder Nickelkarbonat und  $\text{NiJ}_2$ -Lsg., aus  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  und alkoholischer Jodlsg. als rothbraunes, wösl. Pulver (Erdmann).

**Nickeljodürammoniak**  $\text{NiJ}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ , gelblichweisse Masse, aus  $\text{NiJ}_2$  und  $\text{NH}_3$  in der Wärme. —  $\text{NiJ}_2 \cdot 6\text{NH}_3$  scheidet sich aus einer warm bereiteten Lsg. von  $\text{NiJ}_2$  in wässrigem  $\text{NH}_3$  zum Theile als hellblaues kryst. Pulver, zum Theile in kleinen Octaëdern ab (Rammelsberg, P. A. 48. 119).

**Nickeljodat**  $\text{Ni}(\text{JO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$  scheidet sich als hellgrünes Krystallpulver beim Erkalten einer warm gesättigten Lsg. von  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  in wässriger  $\text{HJO}_3$  aus. Verliert das  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$ , hinterlässt bei stärkerem Erhitzen  $\text{NiO}$ , während  $\text{J}$  entweicht. In 120,3 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $15^\circ$  und in 77,35  $\text{H}_2\text{O}$  bei Kochhitze lösl. (Rammelsberg, P. A. 44. 562). —  $\text{Ni}(\text{JO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  wurde beim Verdunsten einer wässrigen Lsg. von  $\text{Ni}(\text{JO}_3)_2$  in grünen Kryst. vom SG. 3,6954 bei  $22^\circ$  erhalten (Clarke, Sill. [3] 14. 280).

**Nickeljodatammoniak**  $\text{Ni}(\text{JO}_3)_2 + 4\text{NH}_3$  fällt durch Alk. aus einer Lsg. von  $\text{Ni}(\text{JO}_3)_2$  in wässrigem  $\text{NH}_3$  als hellblaues Krystallpulver heraus (Rammelsberg, P. A. 44. 562).

**Nickelperjodat**  $\text{Ni}_2\text{J}_8\text{O}_{35} + 63\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich aus der grünen sauren Lsg. von frischgefälltem Nickelkarbonat in Ueberjodsäure in sehr gelinder Wärme bei Gegenwart von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in vierseitigen Prismen aus, welche wenig in  $\text{H}_2\text{O}$ , leicht in wässriger Ueberjodsäure lösl. sind (Rammelsberg, P. A. 134. 514). Die Lsg. des Salzes scheidet beim Erhitzen  $\text{Ni}_2(\text{OH})_6$  aus und bildet Nickeljodat.

## Nickel und Fluor.

**Nickelfluorür.**  $\text{NiFl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  wurde von Berzelius beim Verdunsten einer Lsg. von Nickelkarbonat in wässriger  $\text{HFl}$  in grünen Krystallkrusten erhalten. Verhält sich analog dem entsprechenden Co-Salze. — Clarke (J. 1877. 268) erhielt in derselben Weise  $\text{NiFl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Beim Kochen der wässrigen Lsg. von  $\text{NiFl}_2$  entsteht nach Berzelius ein dem basischen Kobaltfluorür analoges Salz.

Poulence (C. r. 114. 126) erhielt  $\text{NiFl}_2$  durch Schmelzen von  $\text{NH}_4\text{Fl}$  mit  $\text{NiCl}_2$ , Entfernung des  $\text{NH}_4\text{Cl}$  durch siedenden Alk. und Erhitzen des entstandenen Doppelfluorids in einem Strom von  $\text{HFl}$  in Form langer, grüner Prismen.

**Nickelsilicofluorür**  $\text{NiSiFl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$  hinterbleibt beim Abdampfen der Lsg. von Nickelkarbonat in  $\text{H}_2\text{SiFl}_6$  in grünen Rhomboëdern und sechsseitigen Prismen (Berzelius, P. A. 1. 198; Marignac, A. Min. [5] 15. 262); Opt. Eigenschaften v. Lang (A. W. II. 54. 163); Wärmeleitung v. Lang (P. A. 135. 29). SG. 2,109 (Topsoë, Tidskr. for Phys. og Chemie. 9. 229. 1870). Zerfällt beim Glühen in  $\text{NiFl}_2$  und  $\text{SiFl}_4$  (Marignac).

**Nickelstannifluorid**  $\text{NiSnFl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ , hexagonale Prismen (Marignac, J. 1859. 112).

**Nickelkaliumfluorür**, apfelgrüne Krystallkörner, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. (Berzelius).  $\text{NiFl}_2 \cdot 2\text{KFl}$  (Poulence, Ch. C. 1892. II. 568).

**Nickelammoniumfluorür**, ähnlich dem vorhergehenden (Berzelius).  $\text{NiFl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Fl}$  (Poulence s. o.).

**Nickelaluminiumfluorür**, aus den gemischten Lsgn. der Komponenten; lange, hellapfelgrüne Nadeln, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Berzelius).

## Nickel und Schwefel.

Die beiden Elemente verbinden sich in mehreren Verhältnissen zu Halbschwefelnickel  $\text{Ni}_2\text{S}$ , Nickelmonosulfid  $\text{NiS}$ , Vierdrittelschwefelnickel  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  und Nickeldisulfid  $\text{NiS}_2$ .

**Halbschwefelnickel**  $\text{Ni}_2\text{S}$  wird als lichtgelbe, metallglänzende, halbgeschmolzene Masse durch Glühen von  $\text{NiSO}_4$ , weniger rein durch Glühen eines Gemenges von  $\text{NiSO}_4$  und S oder gefülltem  $\text{NiS}$  in H erhalten. Ganz unlösl. auch in der Wärme in verd.  $\text{HCl}$ , schwer lösl. in konz.  $\text{HCl}$  (Rose, P. A. 110. 31; Arfvedson, P. A. 1. 65).

**Nickelmonosulfid**  $\text{NiS}$  entsteht aus den Elementen beim Erhitzen unter Feuererscheinung (Proust, Rose, Winkelblech, A. 20. 36), aus  $\text{NiO}$  und  $\text{H}_2\text{S}$  in der Glühhitze (Arfvedson), beim Glühen von  $\text{NiO}$  im S-Dampfe (Tupputi), durch Wechselwirkung von  $\text{K}_2\text{S}$  und  $\text{NiCl}_2$  in Lsg. bei  $160^\circ$  (Sénarmont, A. ch. [3] 30. 142) oder durch Glühen des hydratischen  $\text{NiS}$  bei Ausschluss von O (Tupputi). Dunkelgraues, amorphes, an trockener Luft haltbares Pulver oder geschmolzene, spröde, speigelgelbe oder bronzefarbige Masse (Tupputi, Rose, Gibbs), gegen H in der Glühhitze beständig (Rose, P. A. 4. 129) und auch durch Glühen

in Wasserdampf wenig veränderlich (Regnault, A. ch. 62. 82). Wird, an der Luft geglüht, grün unter Bildung von basischem Nickelsulfat; Cl wirkt nur in der Hitze und auch da nur langsam ein (Rose, P. A. 42. 540).  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  fällt bei gewöhnlicher T. oder in mässiger Wärme aus neutralen oder alkalischen Nickellsn., Natriumthiosulfat in der Siedhitze oder rascher bei  $120^\circ$  (Gibbs, J. 1864. 183),  $\text{H}_2\text{S}$  nur aus neutralen Lsgn. von Nickelsalzen schwacher Säuren braunschwarzes wasserhaltiges Nickelmonosulfid, wenn bei gewöhnlicher T. gefällt sich leicht oxydierend, wenn aus siedenden Lsgn. abgeschieden, haltbar (Clermont und Guiot, C. r. 84. 714; 85. 73). In frisch gefälltem Zustande lösl. in  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , wlösl. in HCl, unlösl. in Essigsäure, merklich lösl. mit brauner Farbe in  $\text{NH}_3$  und Lsgn. von Alkalisulfiden und aus diesen Lsgn. durch Essigsäure oder Einwirkung der Luft abscheidbar. Wird beim Glühen unter Ausschluss von O zu bronzefarbigem NiS. Gibt mit  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{AgNO}_3$  die entsprechenden Sulfide (Berthier). Bildungswärme von  $\text{NiS} \cdot n\text{H}_2\text{O} : (\text{Ni}, \text{S}, n\text{H}_2\text{O})$  19400 cal. (Thomsen, Therm. Unters. 3. 307).

**Vierdrittel-Schwefelnickel**  $\text{Ni}_3\text{S}_4$ . Entsteht als schwarzgrauer an trockener Luft haltbarer Niederschlag bei Einwirkung von Kaliumpolysulfiden auf eine Lsg. von  $\text{NiCl}_2$  bei  $160^\circ$  (Sénarmont) oder in Form würfelförmiger Rhomboëder durch Einwirkung einer Lsg.  $\text{H}_2\text{SO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  auf Ni bei  $200^\circ$  (Geitner, A. 139. 354). Durch Fällung von Nickelsalzlsgn. mit gelbem Schwefelammonium entsteht nach Wackenroder ein schwarzes Nickelsulfid mit mehr als 1 At. S auf 1 At. Ni, unlösl. in  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , HCl und Essigsäure.

**Nickeldisulfid**  $\text{NiS}_2$  erhielt Fellenberg (P. A. 50. 75) durch Glühen von Nickelkarbonat mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und S und Auslaugen mit  $\text{H}_2\text{O}$  als dunkeleisengraues Pulver, durch Cl leicht angreifbar.

**Nickelthiosulfat**  $\text{Ni}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht bei Einwirkung von  $\text{NiSO}_4$  auf  $\text{SrS}_2\text{O}_3$  und Verdunsten der filtrirten grünen Flüss. neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wobei sich wenig NiS bildet (Rammelsberg, P. A. 56. 306) oder durch Lösen von Ni in  $\text{H}_2\text{SO}_3$  und Abdampfen nach  $\text{NiSO}_3$  als spätere Kryst. (Fordos und Gélis, J. Pharm. [3] 4. 333). Luftbeständige, grüne oder gelbgrüne, dem analogen Magnesiumsalze isomorphe Kryst., hinterlassen beim Erhitzen gelbes NiS (Rammelsberg).

**Nickelthiosulfatammoniak**  $\text{NiS}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{NH}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  fällt aus der blauen Lsg. von  $\text{Ni}_2\text{S}_2\text{O}_3$  in überschüssigem  $\text{NH}_3$  auf Zusatz von Alk. als hellblaues Krystallpulver. Zersetzt sich rasch an der Luft (Rammelsberg, P. A. 56. 306).

**Natriumnickelthiosulfat**  $2\text{Ni} \cdot \text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 25\text{H}_2\text{O}$ , hellgrüne, durchsichtige Blättchen (Jochum, Ch. C. 1885. 642).

**Neutrales Nickelsulfid**  $\text{NiSO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich vor dem Nickelthiosulfat aus einer Lsg. von Ni in  $\text{H}_2\text{SO}_3$  (Fordos und Gélis) sowie bei freiwilliger Verdunstung einer Lsg. von NiO in  $\text{H}_2\text{SO}_3$  in Tetraëdern, beim Abdampfen in undeutlichen kryst. Krusten aus (Muspratt, A. 50. 259; Rammelsberg, P. A. 67. 391). Unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. in  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . —  $\text{NiSO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  bleibt bei Behandlung von  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_3$  ungelöst oder scheidet sich in Form kleiner, grünlicher Kryst. beim Kochen einer Lsg. von Nickelkarbonat in  $\text{H}_2\text{SO}_3$  aus (Muspratt); konnte von Rammelsberg nicht erhalten werden.

**Basisches Nickelsulfat** entsteht nach Berthier beim Kochen von Nickelsalzlsgn. mit  $K_2SO_3$ .

**Nickelsulfatammoniak**  $NiSO_3 \cdot 3NH_3 + 3H_2O$  fällt als hellblauer, kryst. Niederschlag auf Zusatz von Alk. zu einer Lsg. von  $NiSO_3$  in überschüssigem  $NH_3$  (Rammelsberg, P. A. 67. 245). Ueber das Verhalten von Nickelsalzlsgn. gegen  $(NH_4)_2SO_3$  in der Kochhitze vergl. Böttger (A. 51. 406).

**Nickeldithionat**, unterschwefelsaures Nickel,  $NiS_2O_6 + 6H_2O$ . Aus dem Baryumsalze und  $NiSO_4$  beim Verdunsten des Filtr.; lange, grüne (Rammelsberg, P. A. 58. 295), trikline (Topsøe, Gmelin-Kraut 6. Aufl. III. 547) Prismen. Löst sich bei  $12^\circ$  in 0,897 Thle.  $H_2O$  (Baker, Ch. N. 36. 203).

**Nickeldithionatammonik**  $NiS_2O_6 \cdot 6NH_3$  fällt als blaues Pulver auf Zusatz von  $NH_3$  zu einer Lsg. von  $NiS_2O_6$  heraus. Löst sich in überschüssigem  $NH_3$  und hinterbleibt beim Verdunsten dieser Lsg. in Form violettblauer Blättchen (Rammelsberg, P. A. 58. 295).

## Nickelsulfat.

### Nickelvitriol.

$NiSO_4 + 7H_2O$ : MG. 266,28; 100 Thle. enthalten 22,01 Ni, 35,98  $SO_4$ , 42,01  $H_2O$ .

Kryst. aus rein wässriger Lsg. des Hexahydrats bei 15 bis  $20^\circ$  in smaragdgrünen, rhombischen Kryst., isomorph mit dem analogen Mg-Salze (Marignac, Rech. sur les formes crist. Genève 1855. 47). Findet sich als Morenosit mit dem SG. 2,004 (Fulda und Körner, A. 131. 217; vergl. Hunt in Dana's Syst. 3 Edit. 679; Bischoff, chem. u. physik. Geol. 2. 2015; J. 1850. 757). SG. des künstlichen Salzes 1,931 (Schiff); spez. Wärme 0,241 (Pape). Verwandelt sich im Sonnenlichte in das tetragonale Hexahydrat. Verliert bei  $100^\circ$  4 Mol. (v. Hauer, A. W. II. 39. 305), bei  $103,3^\circ$  6 Mol.  $H_2O$ , wird bei  $279,4^\circ$  ganz wasserfrei (Graham) und färbt sich dabei grünlichgelb. Schmeckt herb. Dissociationsspannung s. Müller-Erbach (P. A. [2] 26. 409). Bildungswärme (aus Ni,  $O_2$ ,  $2SO_2$ ,  $7H_2O$ ) 162530 cal. Lösungswärme —4250 cal. (Thomsen, Therm. Unters. 3. 307).

$NiSO_4 + 6H_2O$ , dimorph, kryst. tetragonal und monoklin. Das tetragonale Salz entsteht als ein Aggregat bläulicher Quadratocctaëder aus dem Heptahydrat bei 20 bis  $30^\circ$  oder durch Einwirkung des Sonnenlichtes (Phillips und Cooper, P. A. 6. 194; Mitscherlich, P. A. 12. 146; Marignac l. c. 42) oder wenn das Salz bei 15 und  $18^\circ$  aus einer Lsg. kryst., welche 50%  $H_2SO_4$  (Brooke und Phillips, P. A. 6. 193; Pierre, A. ch. [3] 16. 252) oder HCl (v. Hauer, A. W. II. 39. 438; J. 1860. 191) enthält. Aus neutraler Lsg. scheidet es sich zwischen 30 und  $40^\circ$  aus (Marignac, vergl. Mitscherlich, P. A. 11. 326 und 12. 146). Optisches Verhalten und Diathermansie s. Reusch (P. A. 91. 317; thermisches Verhalten s. v. Lang, A. W. II. 54. 163; J. 1866. 6 und 58), Ausdehnung (Wiedemann, P. A. [2] 17. 561), Molekularvol. (Nicol. J. 1884. 86),

Bildungswärme aus  $(\text{Ni}, \text{O}_2, 2\text{SO}_2, 6\text{H}_2\text{O})$  154790 cal., Lösungswärme —2410 cal. (Thomsen). Das *monokline* Salz scheidet aus den Lsgn. bei 50 bis 70° aus. Anwesenheit von  $\text{NiCl}_2$  und  $\text{HCl}$  ist der Bildung grosser Kryst. günstig. Grün, nur bei 40° beständig, wird bei gewöhnlicher T. bläulich und undurchsichtig, offenbar infolge Umwandlung ins tetragonale Salz (Marignac l. c. 47). —  $\text{NiSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus dem Hexa- oder Heptahydrat durch konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 200° (Etard, C. r. 87. 602).

Nickelsulfat in Lsg. wird erhalten: durch Auflösen von Ni (unter Zusatz von etwas  $\text{HNO}_3$ )  $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni(OH)}_2$  oder Nickelkarbonat in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die Reaktion  $\text{Ni} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ aq} = \text{NiSO}_4 \text{ aq} + \text{H}_2$  entwickelt 18590 cal. (Thomsen). Lsgn. von  $\text{NiSO}_4$  lassen auf Zusatz von Eisessig das Salz vollständig fallen (Persoz).

100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen nach Tobler (A. 95. 193)

bei . . . . .	2	16	20	23	31	41	50	53	60	70°
Thle. $\text{NiSO}_4$	30,4	37,4	39,7	41	45,3	49,1	52	54,4	57,2	61,9

100 Thle. der bei 11 bis 14° gesättigten Lsg. enthalten 28,84, der bei 18 bis 20° gesättigten 30,77 Thle.  $\text{NiSO}_4$  (v. Hauer, J. pr. 103. 114). Ueber die Form der Ausscheidung aus übersättigten Lsgn. s. Lecoq de Boisbaudran (A. ch. [4] 9. 173; Bl. [2] 8. 3, 65).

$\text{NiSO}_4$  hinterbleibt beim Erhitzen der wasserhaltigen Salze (s. o.) als hellgelbes Pulver und wird auch in citronengelben Kryst. durch Kochen eines der Hydrate mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhalten (Etard l. c.). SG. 3,696 bis 3,652 (Schröder), spez. Wärme 0,216 (Pape). Zieht an feuchter Luft  $\text{H}_2\text{O}$  an und wird grün. Verliert bei gelindem Glühen einen Theil, bei Rothglut alle Säure und hinterlässt mit C geglüht wesentlich Ni neben wenig NiS, während gleiche Vol.  $\text{CO}_2$  und  $\text{SO}_2$  entweichen (Gay-Lussac, J. pr. 11. 68).

**Saures Ferrinickelsulfat**  $\text{Fe(SO}_4)_3 \cdot \text{NiSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht beim Mischen möglichst konz. Lsg. entsprechender Mengen beider Sulfate mit einem grossen Ueberschusse von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Erhitzen auf 200°; gelb, krystallinisch (Etard, C. r. 87. 602).

**Basische Nickelsulfate** entstehen durch gelindes Glühen des neutralen (Tupputi) Salzes und durch Zusatz von zur vollständigen Fällung von  $\text{Ni(OH)}_2$  unzulänglichen Mengen von Alkali, in diesem Falle als grüne Niederschläge (Berzelius). Durch  $\text{NH}_3$  erhielt so Habermann (M. 5. 432) aus  $\text{NiSO}_4$  eine gelblichgrüne Fällung von  $7\text{NiO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ , durch Kochen mit Nickelkarbonat oder  $\text{BaCO}_3$  Athanasesco (C. r. 103. 271) hellgrüne Nadelchen von  $6\text{NiO} \cdot 5\text{SO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

**Nickelsulfatammoniak**  $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_3)_6$  entsteht aus  $\text{NiSO}_4$  und  $\text{NH}_3$ -Gas; hellviolett Pulver, verliert beim Erhitzen  $\text{NH}_3$  und etwas  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Liefert mit  $\text{H}_2\text{O}$  eine blaue Lsg. und  $\text{Ni(OH)}_2$  (Rose, P. A. 20. 151). —  $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , dunkelblaue Prismen, kryst. aus einer Lsg. von  $\text{NiSO}_4$  in wässrigem  $\text{NH}_3$  beim Verdunsten neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder durch Abkühlen. Kann aus wenig warmem  $\text{H}_2\text{O}$  umkryst. werden. Zerfällt an der Luft zu einem hellblauen Pulver (Erdmann). Wird von Gmelin als  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NiO}(\text{NH}_3)_2$  angesehen.

**Kaliumnickelsulfat**  $\text{NiSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , bläulichgrüne, monokline Kryst., isomorph mit dem analogen Ammoniumsalze und mit Ammoniummagnesiumsulfat (Murmman und Rotter, A. W. II. 34. 156, Mit-

scherlich, Brooke, Ann. Phil. 22. 438; Sénarmont, A. ch. [3] 33. 391; Proust, Cooper, Watts, Schmidt). SG. 2,124 (Kopp), 2,221 bis 2,231 (Schröder). Nach Tobler (A. 95. 193) lösen 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  bei . . . . . 0 10 14 20 30 36 49 55 60 75° Thle.  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$  . 5,3 8,9 10,5 13,8 18,6 20,4 27,7 32,4 35,4 45,6

100 Thle. gesättigter Lsg. enthalten bei 20° 8,7, bei 40° 12,3, bei 60° 17,6, bei 80° 22,0 Thle. wasserfreien Salzes (v. Hauer, J. pr. 74. 433). Löst sich in 8 bis 9 Thle. kalten  $\text{H}_2\text{O}$  (Tupputi). Ist nach Entwässerung gelb, schmilzt dann zu einer braunen, in der Kälte zu einer gelben Krystallmasse erstarrenden Flüss. (Pierre, A. ch. [3] 16. 253).

**Nickelammoniumsulfat**  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , blaugrüne, schwach dichroitische, monokline Säulen, selten Tafeln (Murmann und Rotter, A. W. II. 34. 135; Marignac, Rech. sur les form. crist. Genève 1851. 52; Mitscherlich, Sénarmont, A. ch. [3] 23. 39). SG. 1,801 (Thomson), 1,915 (Kopp). 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen nach Tobler (A. 95. 193)

bei . . . . . 3,5 10 16 20 30 40 50 59 68 85° Thle.  $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$  1,8 3,2 5,8 5,9 8,3 11,5 14,4 16,7 18,8 28,6

100 Thle. ges. Lsg. enthalten nach v. Hauer (J. pr. 74. 433)

bei . . . . . 20 40 60 80° Thle.  $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$  9,4 13,2 18,6 23,1

Nach Link (Cr. A. 1796. 1. 32) lösl. in 4 Thle. kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , fast ganz unlösl. in schwach saurer Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (Thompson, Ch. C. 1863. 957). Dient zur galvanischen Vernickelung.

**Magnesiumnickelsulfat**  $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{NiSO}_4 + 28\text{H}_2\text{O}$ . SG. 1,877 (Schiff).

**Kaliummagnesiumnickelsulfat**  $2\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  (Vohl).

**Ammoniummagnesiumnickelsulfat**  $2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  (Vohl, A. 94. 57).

**Zinknickelsulfat**  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 + 13\text{H}_2\text{O}$ , kryst. aus den Lsgn. der Komponenten bei langsamer Verdunstung in Form smaragdgrüner, durchsichtiger, monokliner Prismen; wasserfrei gelblichgrün (Pierre, A. ch. [3] 16. 253). Damit äusserlich nicht übereinstimmend das von Tupputi durch Auflösen von Zn in schwefelsäurehaltiger Nickelsulfatlsg. (unter Entwicklung von H) erhaltene blassgrüne, dem rhombischen  $\text{NiSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  gleichende Salz.

**Saures Zinknickelsulfat**  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  erhielt Etard (C. r. 87. 602) analog dem sauren Ferrinickelsulfat; gelblich, kryst.

**Kaliumzinknickelsulfat**  $2\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  (Vohl).

**Ammoniumzinknickelsulfat**  $2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  (Vohl).

**Cuprnickelsulfat**  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{NiSO}_4 + 21\text{H}_2\text{O}$  (v. Hauer, s. d. analoge Co-Salz). —  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{NiSO}_4 + 18\text{H}_2\text{O}$ , monoklin oder tetragonal, je nach der Art des in die übersättigte Lsg. eingeworfenen Kryst. von  $\text{NiSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  (Lecoq de Boisbaudran, C. r. 66. 497). Ueber isomorphe Mischkrystalle von  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{NiSO}_4$ , ihren Wassergehalt und ihre Krystallform s. Mitscherlich. Weltzien (A. 91. 293), Brooke (Ann. Phil. 23. 117).

**Kaliumcuprinickelsulfat**  $2K_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot NiSO_4 + 12H_2O$  (Vohl).

**Ammoniumcuprinickelsulfat**  $2(NH_4)_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot NiSO_4 + 12H_2O$  (Vohl).

**Saures Aluminiumnickelsulfat**  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 2NiSO_4 \cdot H_2SO_4$  erhielt Etard (C. r. 87. 602) wie saures Ferrinickelsulfat; gelblich, kryst.

**Kaliummanganonickelsulfat**  $2K_2SO_4 \cdot MnSO_4 \cdot NiSO_4 + 12H_2O$  (Vohl).

**Ammoniummanganonickelsulfat**  $2(NH_4)_2SO_4 \cdot MnSO_4 \cdot NiSO_4 + 12H_2O$  (Vohl).

**Ferronickelsulfat.** Grüne Rauten; verwittert an der Luft zu einem gelben Pulver (Link, Cr. 1796. 1. 31).

**Kaliumferronickelsulfat**  $2K_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot NiSO_4 + 12H_2O$  (Vohl).

**Ammoniumferronickelsulfat**  $2(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot NiSO_4 + 12H_2O$  (Vohl).

**Kaliumkobaltonickelsulfat**  $2K_2SO_4 \cdot CoSO_4 \cdot NiSO_4 + 12H_2O$  (Vohl).

**Ammoniumkobaltonickelsulfat**  $2(NH_4)_2SO_4 \cdot CoSO_4 \cdot NiSO_4 + 12H_2O$  (Vohl).

## Nickel und Stickstoff.

**Nickeloxydulammoniak** ist nur als Lsg. bekannt, welche entsteht, wenn  $Ni(OH)_2$ ,  $Ni_2(OH)_6$  oder  $NiO$  in wässrigem  $NH_3$  gelöst wird. Diese Verbindungen lösen sich in derselben Reihenfolge in  $NH_3$ : sehr leicht unter Zurücklassung grüner Flocken, mässig leicht unter Entwicklung von  $N$ , sehr langsam zu einer bei Ueberschuss von  $NH_3$  violblauen, sonst lavendelblauen Flüss., welche Seide, aber nicht Cellulose löst (Schlossberger, A. 107. 21). Beim Erhitzen entlässt die Lsg. alles  $NH_3$  und scheidet kryst.  $Ni(OH)_2$  aus. Alkalien fällen Nickelhydroxydul,  $CO_2$  basisches Karbonat (Tupputi).

**Nickelnitrit**  $Ni(NO_2)_2$ , durch Umsetzung von  $Ba(NO_2)_2$  und  $NiSO_4$ , Filtrieren und Verdunsten unter Vermeidung jeder Erwärmung; rothgelbe Krystallkrusten, luftbeständig, trocken auch bei  $100^\circ$  haltbar. Die grüne wässrige Lsg. wird durch Alk. nicht gefällt. Die wässrige Lsg. zersetzt sich bei  $80$  bis  $90^\circ$  unter Bildung eines grünen basischen Nickelnitrits (Lang, J. 1862. 100). Hampe vermochte nach demselben Verfahren nur das basische Salz  $NiO \cdot Ni(NO_2)_2$  zu erhalten (Hampe, J. 1863. 162).

**Kaliumnickelnitrit**  $4KNO_3 \cdot Ni(NO_3)_2$  scheidet sich bei Mischung einer Lsg. von  $Ni(NO_3)_2$ ,  $Ni(NO_2)_2$  oder  $Ni(C_2H_3O_2)_2$  mit überschüssigem  $KNO_3$  in schönen bräunlichrothen, luftbeständigen, in  $H_2O$  sehr leicht grün lösl. Octaëdern aus, welche beim Verdunsten der Lsg. wieder unverändert auskryst. Beim Kochen der Lsg. tritt Zersetzung ein (Fischer, P. A. 74. 115; Hampe, A. 125. 346; Lang, J. 1862. 101).

**Natriumnickelnitrit** konnte von Lang nicht kryst. erhalten werden.

**Ammoniumnickelnitrit**  $4NH_4NO_2 \cdot Ni(NO_2)_2$  scheidet sich aus einer gemischten Lsg. von Nickelacetat und überschüssigem  $NH_4NO_2$  auf Zusatz von Alk. in glänzenden, kirschrothen, monoklinen Krystallen aus. Vor Zusatz von Alk. macht man zweckmässig ammoniakalisch. Löst sich leicht mit grüner Farbe in  $H_2O$ . Die Lsg. zersetzt sich besonders rasch beim Erwärmen unter Abscheidung eines hellgrünen Niederschlages. Zersetzt sich auch an feuchter Luft unter vorübergehender



rosenrother, schliesslich unter grüner Verfärbung. Bei 100° tritt Grünfärbung und Entwicklung von  $\text{NH}_3$ , bei höherer T. Entzündung und Verglimmen zu  $\text{NiO}$  ein (Erdmann, J. pr. 97. 395).

**Kaliumcalciumnitrit**  $2\text{KNO}_2 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Ni}(\text{NO}_2)_2$ , gelber, unlösl., kryst. Niederschlag, aus wässriger Lsg. langsam ausgeschieden, durchsichtige, gelbliche, gut ausgebildete Reguläroctaëder (Erdmann l. c.). Entsteht auf Zusatz überschüssiger Lsg. von  $\text{KNO}_2$  zu einer Mischung von  $\text{Ni}$ - und  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. (Künzel, Fr. 3. 161), auch aus Kaliumnickelnitrit und  $\text{CaCl}_2$ . Sehr schwer in kaltem, ziemlich, doch unter theilweiser Zersetzung, mit grüner Farbe in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Wird aus wässriger Lsg. durch Alk. gefällt (Erdmann).

**Kaliumstrontiumnickelnitrit**  $2\text{KNO}_2 \cdot \text{Sr}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Ni}(\text{NO}_2)_2$ , dargestellt wie das Ba-Salz; röthlichgelber, kryst. Niederschlag oder harte Krusten mikroskopischer Würfel (Erdmann).

**Baryumnickelnitrit**  $2\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Ni}(\text{NO}_2)_2$ , hellrother, pulveriger, an den Wandungen haftender Niederschlag aus Lsgn. von  $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$  und  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . In  $\text{H}_2\text{O}$  mit grüner Farbe lösl., zersetzt sich beim Aufbewahren (Lang, Erdmann).

**Kaliumbaryumnickelnitrit**  $2\text{KNO}_2 \cdot \text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Ni}(\text{NO}_2)_2$  wurde von Erdmann wie das Ca-Salz, von Lang durch Umsetzung von  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  mit  $4\text{KNO}_2 \cdot \text{Ni}(\text{NO}_2)_2$  oder durch Fällung von Nickelacetat mit  $2\text{KNO}_2 + \text{Ba}(\text{NO}_2)_2$  als bräunlichgelber Niederschlag mikroskopischer quadratischer Tafeln erhalten. Schwer lösl. in kaltem, leichter und mit grüner Farbe unter theilweiser Zersetzung in heissem  $\text{H}_2\text{O}$ , unlösl. in Alk.

**Neutrales Nickelnitrat**  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  kryst., wenn die Lsg. des  $\text{Ni}$  in verd.  $\text{HNO}_3$  bei 40 bis 50° verdunstet oder abgekühlt wird. Monokline, smaragdgrüne Kryst., isomorph mit  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ . In der Kälte werden anders aussehende blätterige Kryst. von gleicher Zusammensetzung abgeschieden (Marignac, J. 1856. 402). An trockener Luft schwach verwitterbar, an feuchter zerfliessend. Löst sich in 2 Thln. kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , auch in Alk. (Marignac, Tupputi) S. 56, 7, Sied. 136,7 (Ordway, J. 1859. 114). Fängt an Säure zu verlieren, nachdem 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  entwichen (Ordway), und hinterlässt dann mehr oder weniger basische Salze, von welchen eines mit 88%  $\text{NiO}$  gelbgrün und in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. ist (Proust). Bildungswärme (aus  $\text{Ni}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $2\text{NO}_2$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ ) 124720 cal., Lösungswärme —7470 cal. (Thomsen III. 307).

**Nickelnitrat-Ammoniak**  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  wird durch Alk. aus der Lsg. des  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  in wässrigem  $\text{NH}_3$  gefällt oder scheidet sich in grossen saphirblauen, durchsichtigen Octaëdern aus einer solchen Lsg. bei Winterkälte aus. Verliert an der Luft  $\text{NH}_3$  unter Zerfall zu einem bläulichweissen Pulver, welches an feuchter Luft zerfliesst. Zersetzt sich in Lsg. beim Kochen um so leichter, je verd. diese ist (Erdmann). Enthält nach Laurent nur neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , sonst 2 Mol. (A. ch. [3] 36. 353).

**Ammoniumnickelnitrat**, grüne undeutliche Krystalle, lösl. in 3 Thln. kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  (Thénard, Scher. J. 10. 428).

**Nickelchloridnitrat-Ammoniak**  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 30\text{NH}_3 + 16\text{H}_2\text{O}$ . Darstellung nicht angegeben. Blaue zerfliessliche Octaëder von schwach ammoniakalischem Geruche (Schwarz, A. W. II. 1850. 272; J. 1850. 331).

## Nickel und Phosphor.

**Phosphornickel**  $\text{Ni}_3\text{P}_2$  entsteht aus glühendem Ni und P (Pelletier) oder durch Schmelzen von Ni, glasiger Phosphorsäure und Kohle (Pelletier) oder durch Erhitzen von 6 bis 8 Thln. Nickelfeile oder NiO mit 10 Thln. Knochenasche, 7 Thln. Quarzpulver und 1 Thl. Kohle im Kohle-tiegel (Berthier). Silberweiss, spröde, von blättriger (Berthier, Lampsadius) oder nadeliger (Pelletier) Struktur, nicht magnetisch. —  $\text{Ni}_3\text{P}$  aus  $5\text{NiO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  (? , soll wohl heissen  $4\text{NiO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ) und H in der Weissglut; weissgrau, stark metallglänzend, unlösl. in HCl (Struve, J. 1850. 76). —  $\text{Ni}_3\text{P}_2$  entsteht, wenn feinpulveriges, durch H reduziertes Ni (Schrötter, A. W. 2. 304; J. 1849. 243) in P-Dampf geglüht wird (Davy), auch durch Erhitzen von  $\text{NiCl}_2$  oder NiS in  $\text{PH}_3$  (Rose, P. A. 24. 332); weissgrau, kryst. (Davy, Schrötter) oder schwarz (Rose), unlösl. in HCl. SG. 5,99 (Schrötter).

**Nickelhypophosphit**  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus der wässrigen Säure und  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  in der Kälte (Rose, P. A. 12. 91) oder aus  $\text{NiSO}_4$  und  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  (Wurtz, A. ch. [3] 16. 198), kryst. regulär (Rammelsberg, B. 5. 494; Rose, Wurtz). Die Lsg. scheidet bei  $100^\circ$  einen Theil des Ni und H ab; bei  $120^\circ$  werden die zerriebenen und angefeuchteten Krystalle vollständig reduziert. Zersetzung des trockenen Salzes beim Glühen:  $3\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 = 2\text{Ni}(\text{PO}_3)_2 + \text{NiP} + \text{PH}_3 + 9\text{H}$  (Rammelsberg, Kraut in Gmelin-Kraut, 6. Aufl. III. 543).

**Nickelphosphit**  $\text{Ni}_2\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  scheidet sich aus der theilweise mit  $\text{NH}_3$  neutralisirten Lsg. von  $\text{PCl}_5$  in  $\text{H}_2\text{O}$  auf Zusatz von  $\text{NiCl}_2$  nach einigem Stehen in Krystallschuppen, aus der Lsg. von  $\text{PCl}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$  nach theilweiser Neutralisation mit Nickelkarbonat und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Kochen als grüner Niederschlag ab (Rose, P. A. 9. 41; Rammelsberg, P. A. 131. 369). Hinterlässt beim Glühen  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  neben Spuren von Phosphornickel, während H entweicht.

**Neutrales Nickelorthophosphat**  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  wird durch Fällung in apfelgrünen Flocken oder als smaragdgrüner, körniger Niederschlag erhalten. Nach dem Glühen gelb (Rammelsberg, P. A. 68. 383), nach längerem Glühen braun (Struve). Wird durch H in der Glühhitze zu  $\text{Ni}_3\text{P}_2$  (Rose).

**Nickelorthophosphatammoniak**, als blassapfelgrüne Flocken beim Kochen einer ammoniakalischen Lsg. von  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  (Tupputi), als blaugrünes Pulver durch Füllen, in Form von Krystallkörnern durch Ueberschichten einer solchen Lsg. mit Alk. (Erdmann), als grüner Niederschlag durch Stehen einer ammoniakalischen Lsg. von  $\text{Ni}(\text{PO}_3)_2$  an der Luft (Persoz, A. ch. 56. 333) erhalten.

**Natriumnickelorthophosphat** ist der durch mehrtägige Digestion mit einem Ueberschusse des Fällungsmittels entstandene, kryst. gewordene Niederschlag (Debray, C. r. 59. 40).

**Ammoniumnickelorthophosphat**  $\text{Ni}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , weisslichgrüner Niederschlag, in Berührung mit einem Ueberschusse des Fällungsmittels  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , ins krystallinische Salz  $\text{Ni}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  über-

gehend (Debray, C. r. 59. 40; Chancel, Précis d'anal. ch. qual., Paris 1862. 260). Wird durch siedendes  $H_2O$  in Nickel- und Ammoniumphosphat zerlegt.

**Magnesiumnickelorthophosphat**, Niederschlag aus gemischten Lsgn. von Ni- und Mg-Orthophosphat in Säuren durch  $NH_3$ , auch bei vorwaltendem Mg in den ersten Fällungen enthalten (Rose).

**Nickelpyrophosphat**  $Ni_2P_2O_7 + 6H_2O$ , hellgrüner Niederschlag aus  $NiSO_4$  und  $Na_4P_2O_7$ ; in wässriger  $H_2SO_3$  gelöst und gekocht wird es kryst. ausgeschieden. Lösl. im Ueberschusse des Fällungsmittels, in Mineralsäuren und in  $NH_3$ . Aus der ammoniakalischen Lsg. wird, falls gleichzeitig Co zugegen, durch Alk. nur  $Ni_2P_2O_7$  gefällt (Schwarzenberg, A. 65. 158). Wird durch  $H_2O$  bei 280 bis 300° in neutrales Orthophosphat und gelöst bleibendes saures Pyrophosphat zerlegt (Reynoso, C. r. 34. 795).

**Natriumnickelpyrophosphat**  $Ni_{10}Na_{16}(P_2O_7)_3$ , durch Zusammenschmelzen von Phosphorsalz mit NiO erhalten; gelbe, zu einem braunen Glase schmelzende Prismen (Wallroth, Bl. [2] 39. 316).

**Nickeldimetaphosphat**  $NiP_2O_6$ , durch Erhitzen von NiO mit überschüssiger  $H_3PO_4$  auf 316° (Madrell, A. 61. 58) erhalten; grün-gelb, unlösl. in verd. Säuren und in  $H_2O$ , lösl. in starker  $H_2SO_4$ . Durch Schmelzen mit  $HPO_3$  und etwas Silberphosphat kryst. zu erhalten (Hautefeuille und Margottet, J. 1883. 319).

**Nickelhexametaphosphat**.  $NiCl_2$ , nicht aber  $NiSO_4$  gibt mit Natriumhexametaphosphat einen grünlichweissen, beim Schütteln sich zu öligen Tropfen sammelnden, im Ueberschusse des Fällungsmittels lösl. Niederschlag (Rose, Traité chim. anal., Paris 1859. I. 535).

**Natriumnickelmetaphosphat**  $NaPO_3 \cdot 3Ni(PO_3)_2$ , wie das Kobaltsalz erhalten; grünlichgelbes Pulver, unlösl. in verd. Säuren und in  $H_2O$ , lösl. in starker  $H_2SO_4$  (Madrell, A. 61. 56).

## Nickel und Arsen.

**Arsennickel**  $Ni_2As$ , wurde von Gehlen durch Erhitzen der Elemente im geschlossenen Tiegel als pulveriger oder spröder Körper, von Berthier durch Weissglühen von Nickelarseniat im Kohletiegel grauweiss, spröde und nicht magnetisch erhalten. — Ueber  $Ni_3As_2$ , ein selten auftretendes, kryst. Hüttenprodukt, siehe Wöhler (P. A. 25. 302) und Gurlt (Pyrogene künstl. Miner., Freiberg 1857. 35), über Plakodin, wahrscheinlich gegen die Ansicht von Breithaupt (P. A. 53. 631) gleichfalls ein Hüttenprodukt, Plattner (P. A. 58. 283), Rose (P. A. 84. 589), Plattner (P. A. 85. 461). Analysen von Kobalt- und Nickelspeisen: Schlossberger (P. A. 84. 589), Anthon (J. pr. 9. 12), Francis (P. A. 50. 519), Schneider (J. pr. 43. 317), Schnabel (P. A. 71. 516; 84. 587), Wagner (Handbuch der chem. Technologie, Leipzig 1888). —  $NiAs$ , natürlich als Niccolit oder Kupfernichel. —  $NiAs_2$ , natürlich als Chloanthit und Rammelsbergit.

**Nickelarsenit**  $Ni_3As_4O_9 + 4H_2O$  entsteht als grünlichweisser Niederschlag durch raschen Zusatz von  $K_4As_2O_5$  zu einer viel  $NH_4Cl$

enthaltenden  $\text{NiCl}_2$ -Lsg. Löst sich in  $\text{NH}_3$  mit violetter Farbe (Girard, C. r. 34. 918). Auf Zusatz von Kaliumarsenit mit viel  $\text{KOH}$  oder  $\text{NaOH}$  entsteht in  $\text{Ni}$ -Lsgn. kein Niederschlag (Reynoso, C. r. 31. 68). Nickelarsenit, nach Berzelius ein apfelgrüner Niederschlag, hinterlässt beim Glühen nur  $\text{NiO}$  (Berzelius).

**Neutrales Nickelarseniat**  $\text{Ni}_3\text{AsO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$  findet sich  $\text{H}_2\text{O}$ -frei als Nickelblüthe oder Annabergit. —  $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht in tiefgrünen, hexagonalen Blättern beim Erhitzen einer verd. Lsg. von Nickelkarbonat in überschüssiger  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  auf 225 bis 240° (Coloriano, Bl. 45. 240).

**Basische Nickelarseniate.**  $\text{Ni}_2(\text{OH})\text{AsO}_4$  entsteht, wenn eine Lsg. von 1 g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  in 5 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  mit einer Lsg. von 0,5 g  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  in 5 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  gemengt und nach Zusatz von 35 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  auf 235 bis 260° erh. wird; grüne, durchsichtige, hexagonale Prismen (Coloriano l. c.).

$5\text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$  findet sich natürlich,  $4\text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$  als Hüttenprodukt, entstanden durch Oxydation von Kobaltspeise (Hausmann, Beitr. zu metallurg. Krystallk., Göttingen 1852. 50).

**Schwefelarsennickel**  $\text{NiSAs}$  findet sich natürlich als Gersdorffit.

**Nickelsulfarsenit**  $\text{Ni}_2\text{As}_2\text{S}_5$ , schwarzer Niederschlag (Berzelius).

**Nickelsulfarseniat**  $\text{Ni}_3(\text{AsS}_4)_2$  und  $\text{Ni}_2\text{As}_2\text{S}_7$  (Berzelius).

## Nickel und Antimon.

**Antimonnickel**  $\text{Ni}_3\text{Sb}_2$ , dunkelviolette Legirung, verliert  $\text{Sb}$  beim Erhitzen an der Luft, nicht bei Luftabschluss (Christofle, Comb. de l'antimoine, Göttingen 1863. 19).  $\text{NiSb}$  findet sich natürlich als Breithauptit. Auch aus den Elementen darstellbar (Gehlen, Stromeyer, Schw. 69. 252).

**Nickelantimoniat**  $\text{Ni}(\text{SbO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  wird aus  $\text{NiSO}_4$  und  $\text{NaSbO}_3$  durch Fällung in der Hitze erhalten; hellgrüner, flockiger Niederschlag, verliert beim Glühen das  $\text{H}_2\text{O}$  unter Feuererscheinung. —  $\text{Ni}(\text{SbO}_3)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich aus dem Filtr. des Hexahydrats allmählich in Form dunkelgrüner Krystallkörner aus, oder beim Kochen des Hexahydrats mit sehr viel  $\text{H}_2\text{O}$  als kryst. Krusten (Heffter, P. A. 86. 446).

**Antimonschwefelnickel**  $\text{NiSbS}$  findet sich natürlich als Ullmannit.

**Nickelsulfantimoniat**  $\text{Ni}_3(\text{SbS}_4)_2$  wird aus  $\text{Ni}$ -Salzlsgn. durch Schlippe-sches Salz gefällt; schwarzer, an der Luft oxydabler Niederschlag, durch  $\text{HCl}$  zersetzlich (Rammelsberg).

## Nickel und Wismuth.

**Wismuthnickel**, spröde, blätterig (Cronstedt).

**Schwefelwismuthnickel** findet sich natürlich als Wismuthnickelkies (Nickelwismuthglanz, Grünanuit). —  $\text{Ni}_5\text{Bi}_4\text{S}_2$  (Werther, J. pr. 55. 227).

## Nickel und Kohlenstoff.

Ni und C verbinden sich ähnlich wie Fe und C. Daher ist alles durch Kohle reduzierte und in Berührung mit Kohle geschmolzene Ni C-haltig. Siehe S. 493. Vor dem Knallgasgebläse gekohltes Ni ist messinggelb, spröde, magnetisch (Döbereiner, N. Trommsd. 4. 1, 293). Vergl. auch Boss und Irving (Ann. Phil. 1862. 149). Beim Glühen von Nickelcyanür bleibt C-haltiges Ni (Gemeenge oder Verbindung?) zurück. C-haltiges Ni entsteht auch beim Ueberleiten von Kohlenwasserstoffen über roth glühendes Ni neben H, oder von CO neben CO<sub>2</sub> (Mond und Langer, Ch. C. 1891. II. 32; vergl. Mond, Langer und Quincke, Ch. N. 62. 97). Vergl. weiter unten bei Nickelkarbonyl.

**Nickeltetrakarbonyl** Ni(CO)<sub>4</sub> entsteht beim Ueberleiten von CO über Ni bei 100°; farblose Flüss. vom Sied. 43° bei 751 mm und SG. 1,3815 bei 17°. erstarrt bei -25° zu nadelförmigen Kryst., wird von verd. Säuren nicht angegriffen, von konz. HNO<sub>3</sub> oxydirt; reduziert ammoniakalische Ag- und Cu-Lsg., liefert mit Cl Phosgen und NiCl<sub>2</sub>, wird bei 180° in Ni und CO zerlegt (Mond, Langer und Quincke, Ch. N. 62. 97; Mond, Ch. C. 1892. 2. 1062). Berthelot (C. r. 112. 1343) fand den Sied. bei 46°. Löst sich nach ihm weder in H<sub>2</sub>O noch in verd. Säuren oder Alkalien, noch in saurer Lsg. von Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, leicht in Kohlenwasserstoffen, besonders in Terpentinöl. Für sich ist es sowohl als Dampf wie als Flüss. bei gewöhnlicher T. und Ausschluss der Luft beständig, bei Luftzutritt oxydirt es sich. Bei langsamem Erhitzen zerfällt es in CO und Ni, bei raschem zerfällt es nach: Ni(CO)<sub>4</sub> = Ni + 2CO<sub>2</sub> + 2C. Ueber die thermischen Verhältnisse dieser Reaktion siehe das Original. Mit O oder Luft gemengt, explodirt Ni(CO)<sub>4</sub> in Berührung mit einem glühenden Körper, unter Umständen, auch wenn man es über Hg lebhaft schüttelt. Bei längerer Aufbewahrung des mit O gemengten Dampfes über H<sub>2</sub>O tritt langsame Oxydation unter Bildung verschieden gefärbter Niederschläge ein. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bringt trockenes Ni(CO)<sub>4</sub> nach wenigen Augenblicken zur Explosion und Entflammung, während der mit N verd. Dampf durch konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> langsam zersetzt wird. An die Stelle des Ni(CO)<sub>4</sub> tritt das vierfache Vol. eines gasförmigen Zersetzungsproduktes, während Ni sich zu NiSO<sub>4</sub> löst und die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zum Theile reduziert wird. KOH ist ohne Einwirkung. Wird zum Gemenge des Dampfes von Ni(CO)<sub>4</sub> und NH<sub>3</sub> etwas O gebracht, so scheidet sich ein weisslicher Niederschlag ab, der in der Wärme unter Schwärzung zersetzt wird. Beim Mischen von NO<sub>2</sub> mit dem Dampfe oder beim Einleiten von NO<sub>2</sub> in die flüss. Verbindung entstehen blaue Dämpfe, bei genügender Menge von NO<sub>2</sub> bildet sich CO<sub>2</sub>, CO und eine gasförmige Ni-Verbindung, welche, bei Gegenwart von überschüssigem NO<sub>2</sub> beständig, durch wenig O in Form einer neuen blauen Ni-Verbindung niedergeschlagen wird.

Der Dampf der Verbindung brennt mit leuchtender Flamme, deren Leuchten durch Abscheidung von Ni bewirkt wird; ihr Spectrum ist kontinuierlich. In einer Geissler'schen Röhre bei 5 mm Druck erhält man nur das Kohlenoxydspectrum. Die D. und das kryoskopische Verhalten in Benzollsg. entsprechen der Molekularformel Ni(CO)<sub>4</sub>.

SG.	1,36153	1,34545	1,32446	1,31032	1,29832	1,28644	1,27132
bei	0	8	14	20	25	30	36°

Daraus  $V_t = V_0(1 + 0,0016228t + 0,000006068t^2 + 0,00000000505t^3)$ . Mittlerer kubischer Ausdehnungskoeffizient zwischen 0° und 36° = 0,001853.  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  besitzt demnach nach dem Ae. und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  den grössten mittleren Ausdehnungskoeffizienten unter allen gut untersuchten organischen Flüss. Unter anorganischen hat nur  $\text{SiCl}_4$  einen grösseren. Dispersionsvermögen je nach Anwendung der Ketteler'schen oder Gladstone'schen Formel etwas schwächer oder stärker als das des  $\text{CS}_2$ . Das atomistische Brechungsvermögen des Ni ist im  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  drei- bis viermal grösser als im Metall oder in den Salzen. Dies bestätigt die oft gemachte Annahme, dass die hauptsächlichste Ursache der Schwankung des Brechungsvermögens der Elemente in der Veränderung der W. zu suchen sei und dass das Brechungsvermögen mit dem Bindungsvermögen steigt. Denn während das Ni gewöhnlich zweiwerthig ist, ist es im  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  wahrscheinlich achtwerthig (? Mond und Nasini, Rendic. Acad. Linc. Rom. 7. 411).

$\text{Ni}(\text{CO})_4$  wirkt subkutan injiziert als starkes Gift. Seine Dämpfe werden, im Betrage von 0,5% der Luft beigemischt, gefährlich. Die Symptome sind dieselben wie bei einer Vergiftung mit CO, auch ist bei Vergiftung mit  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  CO-Hämoglobin im Blut spektroskopisch nachweisbar; ausserdem lässt sich im Blute Ni nachweisen. Wirkt in sehr kleinen Dosen temperaturerniedrigend, ist jedoch, weil nicht unzersetzt lösl. und aufbewahrbar, als Antipyreticum nicht zu verwenden (Mac Kendrick und Snodgras, Brit. med. Journ. 1891. 1217). Da sein Dampf auf heissen Flächen Ni abscheidet, wird es zum Vernickeln von Metallgegenständen verwendet. Die Bildung des  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  lässt sich auch zur technischen Darstellung von reinem Ni verwerthen (Mond).

**Neutrales Nickelkarbonat**  $\text{NiCO}_3$  erhielt Sénarmont (A. ch. [3] 30. 138) durch Erhitzen von  $\text{NiCl}_2$ -Lsg. mit  $\text{CaCO}_3$  im geschlossenen Rohre auf 150° oder aus  $\text{NiCl}_2$  und mit  $\text{CO}_2$  übersättigter Lsg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  als blassgrüne, durchsichtige, mikroskopische Rhomboëder, welche durch konz. HCl oder  $\text{HNO}_3$  in der Kälte nicht verändert werden. —  $\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  wurde von Deville wie das Kobaltsalz mittelst  $\text{NaHCO}_3$  oder  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$  dargestellt. Schwer frei von Na zu erhalten; kleine Rhomboëder oder monokline Prismen (A. ch. 3. 35, 446).

**Basische Nickelkarbonate.**  $2\text{NiO} \cdot \text{NiCO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  findet sich natürlich als Nickelsmaragd (Texasit, Zaratit). —  $4\text{NiO} \cdot \text{NiCO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$  ist nach Lefort (J. 1847 und 1848. 444) der mit neutralem Alkalikarbonat in der Kälte gefällte hellgrüne Niederschlag, nach Rose, gleichgültig bei welcher Konzentration gefällt wurde,  $4\text{NiO} \cdot \text{NiCO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  (bei 100° getrocknet; P. A. 84. 563), selbst wenn die Fällung in der Hitze vorgenommen wurde. Dasselbe basische Nickelkarbonat fällt nach Setterberg aus konz. Lsg. von  $\text{NiCl}_2$  durch  $\text{KHCO}_3$  in der Siedhitze heraus. Dieser Niederschlag verliert bei 150°  $2\text{H}_2\text{O}$ , bei 200°  $3\text{H}_2\text{O}$  und bereits etwas  $\text{CO}_2$ , bei 300° hinterbleibt  $\text{Ni}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (Rose). Im Uebrigen variirt die Zusammensetzung des durch Fällung erhaltenen, stets basischen Nickelkarbonats je nach den Umständen bei der Fällung (Berthier, A. ch. 13. 61; Setterberg, P. A. 19. 56).

**Kaliumnickelkarbonat**  $K_2CO_3 \cdot NiCO_3$  scheidet sich aus  $Ni(NO_3)_2$  und zweidrittelgesättigtem Kaliumkarbonat im Ueberschusse nach mehr-tägigem Stehen aus. Der anfänglich entstandene amorphe Niederschlag bildet sich allmählich zu glänzenden, apfelgrünen Krystallnadeln um (Deville, A. ch. 33. 36). — Bei Anwendung von  $KHCO_3$  entsteht  $KHCO_3 \cdot NiCO_3 + 4H_2O$  als grosse, dunkelgrüne, rhombische Prismen, durch  $H_2O$  zersetzlich (vergl. Rose, P. A. 84. 566).

**Natriumnickelkarbonat**  $Na_2CO_3 \cdot NiCO_3 + 10H_2O$  entsteht, wenn  $Ni(NO_3)_2$  allmählich mit konz. Lsg. von zweidrittelgesättigtem Natriumkarbonat versetzt wird. Der anfangs flockige Niederschlag wird bald in kleine, würfelförmliche, grasgrüne Rhomboëder umgebildet (Deville l. c.).

**Ammoniumnickelkarbonat**  $(NH_4)HCO_3 \cdot NiCO_3 + 4H_2O$  entsteht allmählich bei langem Stehen des durch Ammoniumbikarbonat in  $Ni(NO_3)_2$  hervorgerufenen Niederschlages mit einem Ueberschusse des Fällungsmittels in apfelgrünen Zwillingsskrystallen (Deville, A. ch. [3] 35. 452). Eine andere, nicht näher untersuchte Verbindung erhielt Tupputi durch Lösen von Nickelkarbonat in Ammoniumkarbonat und längeres Stehenlassen an der Luft in blassgrünen Flocken.

**Nickelcyanür**  $4Ni(CN)_2 + 3H_2O$ , grünlichweisser, unlösl. Niederschlag aus Nickelsalzlsgn. mit KCN oder aus Nickelacetat mit HCN (Rammelsberg, P. A. 92. 115; Wöhler, Gehl. J. 6. 234), verliert das  $H_2O$  erst gegen  $200^\circ$  und wird dabei braun. Löst sich leicht in KCN mit gelber Farbe, auch in Ammoniumkarbonat, beim Erwärmen auch in  $(NH_4)_2SO_4$  und bernsteinsaurem Ammonium, schwer in  $NH_4Cl$ . Hinterlässt beim Glühen ein Gemenge von Ni und Kohlenstoffnickel, während CN und N entweichen. Liefert mit Alkalicyaniden wirkliche Doppelsalze — nicht Alkaliverbindungen einer Nickelcyanwasserstoffsäure — vom Typus  $2MCN \cdot Ni(CN)_2$ , welche in  $H_2O$  lösl. sind und auf Zusatz stärkerer Säuren Nickelcyanür fallen lassen, während das Alkalicyanid zersetzt wird.

**Kaliumnickelcyanür**  $2KCN \cdot Ni(CN)_2 + H_2O$ , morgenrothe, monokline Prismen (Rammelsberg, P. A. 90. 35). SG. 1,875 bei  $11^\circ$ , 1,871 bei  $14.5^\circ$  (Clarke, J. 1877. 43), kryst. auch mit  $\frac{1}{2}H_2O$  (Rammelsberg, Berz. J. 18. 163).

**Natriumnickelcyanür**  $2NaCN \cdot Ni(CN)_2 + 3H_2O$ , gelbe, lange, sechsseitige Säulen, verliert das  $H_2O$  bei  $150^\circ$  (Rammelsberg).

**Ammoniumnickelcyanür**, gelbe Nadeln, sehr zersetzlich, daher nur spärlich zu erhalten.

**Calciumnickelcyanür** (Wöhler).

**Strontiumnickelcyanür**  $Sr(CN)_2 \cdot Ni(CN)_2 + xH_2O$ , monoklin (Handl. J. 1859. 273).

**Baryumnickelcyanür**  $Ba(CN)_2 \cdot Ni(CN)_2 + 3H_2O$ , monoklin (Handl. Wesselky, B. 2. 590).

**Nickelferrocyanür**  $Ni_2Fe(CN)_6 + 14H_2O$  und  $11H_2O$  (Wyrubow, Bl. 12. 99), grünlichweisser Niederschlag. —  $Ni_4[Fe(CN)_6]_3 + 47H_2O$  (Wyrubow).

**Nickelferrocyanürammoniak**  $Ni_2Fe(CN)_6 \cdot 10NH_3 + 4H_2O$  (Reynoso, 1850. 358), ferner:  $Ni_2Fe(CN)_6 \cdot 4NH_3 + H_2O$ ; —  $Ni_2Fe(CN)_6 \cdot 2NH_3 + 4H_2O$  und  $9H_2O$  (Gintl, J. 1868. 305); —  $Ni_2Fe(CN)_6 \cdot 8NH_3 + 4H_2O$  (Gintl); —  $Ni_2Fe(CN)_6 \cdot 12NH_3 + 9H_2O$  (Gintl). — Andere

**Nickelcyanürdoppelverbindungen:**  $K_2NiFe(CN)_6 + 3H_2O$  (Wyrubow). —  $K_4Fe(CN)_6 + (Ni_5K_2)[Fe(CN)_6]_3 + 13H_2O$  (Wyrubow).

**Nickelrhodanür,** Nickelsulfocyanid  $Ni(CNS)_2 + \frac{1}{2}H_2O$  entsteht, wenn  $Ni(OH)_2$  in wässriger HCNS gelöst und eingedunstet wird; gelbliches, kryst. Pulver, lösl. in  $H_2O$  und in Alk., verliert das  $H_2O$  bei  $150^\circ$  (Meitzendorff, P. A. 56. 63).

**Nickelrhodanürammoniak**  $Ni(CNS)_2 \cdot 4NH_3$ , blaue Kryst., welche sich beim Verdunsten der Lsg. von  $Ni(CNS)_2$  in wässrigem  $NH_3$  bilden. Gibt an der Luft  $NH_3$  ab, wird von  $H_2O$  unter Bildung von  $Ni(OH)_2$  zersetzt (Meitzendorff l. c.).

**Mercurinickelrhodanür**  $Hg(CNS)_2 \cdot Ni(CNS)_2 + 2H_2O$  entsteht aus der gemischten Lsg. beider Salze; himmelblaue Nadeln, verliert das  $H_2O$  bei  $120^\circ$  (Clève, J. 1864. 305).

## Nickel und Silicium.

Ni vermag wie Fe, in Berührung mit kieselsäurehaltigen Substanzen reduziert und geschmolzen, Si und, wenn C zugegen, gleichzeitig auch diesen aufzunehmen (siehe S. 493). Nach Winkler gibt es mit Si auf Weissglut erh. gesinterte Massen. Bei der Reduktion von Ni mittelst Al unter Quarz und Kryolith erhielt er einen sowohl Si als auch Al enthaltenden Regulus (J. pr. 91. 204).

Natürliche Nickelsilikate und Nickelsilikat enthaltende Mineralien:

Konarit  $Ni_2Si_3O_8 + 3H_2O$ , Rewdanskite  $(NiFeMg)_3Si_2O_7$ , Garnierit  $2(NiMg)_3Si_4O_{13} + 3H_2O$ , Alipit  $(NiMg)_2Si_3O_8 + H_2O$ , Genthit  $(NiMg)_2Si_3O_8 + 6H_2O$ . Ni-haltiges Kaliglas ist bläulich, Natronglas hyazinthfarbig.

## Nickel und Bor.

**Nickelborate.**  $Ni(BO_2)_2 + 2H_2O$ , aus  $NiSO_4$  durch Borax in der Kälte gefällt, gepresst, aber nicht gewaschen; apfelgrüner Niederschlag. —  $Ni_3B_4O_{13} + 5H_2O$ , kalt gewaschener, bei  $100^\circ$  getrockneter Niederschlag; —  $Ni_2B_2O_5 + xH_2O$  aus siedender Lsg. gefällt, abgepresster Niederschlag (Rose, P. A. 88. 299). Nickelborat schmilzt nach Berzelius zu einem hyazinthfarbigen Glase.

## Nickellegierungen.

**Ni und Sn** liefern harte, spröde Legierungen von weisser Farbe.

**Ni und Mg** lassen sich nach Parkinson nicht legieren (Soc. [2] 5. 117).

**Ni und Zn** vereinigen sich beim Erhitzen, wenn genügend fein vertheilt, unter Feuererscheinung (Gehlen) oder sogar unter Explosion (v. Gersdorff, P. A. 8. 103) zu spröden Metallkügelchen oder einem schwärzlich violetten Pulver.



**Ni und Pb** vereinigen sich schwierig zu einer grauen, brüchigen Legirung von blätteriger Struktur und geringem Glanze (Cronstedt, Tuppiti).

**Ni und Cu** bilden theils für sich, theils mit anderen Metallen eine Reihe technisch wichtiger Legirungen. Die des Cu und Ni sind sehr dehnbar und um so weisser, je mehr Ni sie enthalten. Ni verliert nach Erdmann schon durch wenig Cu seinen Magnetismus, erlangt ihn jedoch schon durch wenig Fe (Schw. 48. 138) wieder. 10 Thle. Cu + 1 Thl. Ni gibt eine blass kupferrothe, vollkommen dehnbare, 10 Thle. Cu + 2 Thle. Ni eine rüthlichweisse, 10 Thle. Cu + 3 Thle. Ni eine fast ganz weisse, 10 Thle. Cu + 4 Thle. Ni eine vollkommen weisse, auf dem Probirsteine von Ag der Farbe nach nicht zu unterscheidende Legirung (Frick, Schw. 48. 141). Die Cu-Ni-Legirungen laufen an der Luft leichter an als Neusilber (s. u.) und absorbiren beim Schmelzen um so mehr Gas, je mehr Ni sie enthalten, derart, dass sie beim Granuliren oft gaseinschliessende Hohlkugeln bilden (Wharton und Künzel). Sie sind daher zur Anfertigung von Geschützen nicht tauglich. Sie finden hauptsächlich zur Herstellung von Scheidemünzen Anwendung. Die Eigenschaft, an der Luft bald die Silberfarbe zu verlieren und ein zwischen Silber und Blei liegendes Aussehen zu erhalten macht die sonst naheliegende Verwechselung mit Silbermünzen unmöglich, während ihre Härte und die in Folge derselben zu ihrer Herstellung erforderlichen sehr kräftigen Maschinen die Nachahmung erschwert. Die 1-Centstücke der Vereinigten Staaten von Nordamerika bestehen seit 1856 aus 12% Ni und 88% Cu. Belgien hat seit 1860, die Vereinigten Staaten von Nordamerika seit 1866 für die 3- und 5-Centsstücke, Brasilien seit 1872, das Deutsche Reich für die 5- und 10-Pfennigstücke seit 1873 eine Legirung von 25% Ni und 75% Cu eingeführt.

**Zn, Cu und Ni** bilden die als Neusilber, Argentan, Alfénide, Maillechort, Packfong, Packtong, Weisskupfer bekannten silberähnlichen Legirungen. In China schon seit langer Zeit in Gebrauch, wurden dieselben in Europa zuerst 1824 von Geitner in Schneeberg im Grossen dargestellt, nachdem schon 1770 zu Suhl der erste Versuch, aus dem dortigen Weisskupfer, einer Cu-Ni-Legirung, die in Form weisser Metallkörnchen in den Suhler Schlackenhalden vorgefunden wurde, durch Zusammenschmelzen mit Zn und Sn Packfong herzustellen, gemacht worden war. Das Mengenverhältniss von Cu, Zn und Ni in guten Neusilbersorten variirt meist zwischen 8:3:2 und 8:3:6. Zu wenig Ni macht das Argentan gelb, zu viel macht es hart und weniger zäh. Eine Legirung von 10 Thln. Cu, 5 Thln. Zn und 1 Thl. Ni ist blassgelb, aus 10 Thln. Cu, 7 Thln. Zn, 1 Thl. Ni gelbweiss und weniger dehnbar als die gute Argentanlegirung aus 8 Thln. Cu, 5 Thln. Zn und 3 Thln. Ni (Frick, Schw. 48. 141). Dem zwölfköthigen Silber ähnlich ist die Legirung aus 8 Thln. Cu, 2½ Thln. Zn und 3 Thln. Ni, während die gelbliche Komposition aus 8 Thln. Cu, 2,5 Thln. Zn und 2 Thln. Ni zu ordinäreren Waaren verarbeitet wird; bei demselben Verhältnisse von Cu:Zn erlangt die Legirung durch Vermehrung der Menge Ni auf 4 Thle. das Aussehen des hochpolirten Silbers; mit 6 Thln. Ni auf 8 Thle. Cu und 2,5 Thle. Zn kann sie eben noch kalt bearbeitet werden.

Analysen von Neusilber des Handels nach Gmelin-Kraut,  
6. Aufl. III. 737:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cu . . .	40,4	66,0	26,3	54,0	59,0	59,1	63,34	62,40	62,63	57,4
Zn . . .	25,4	13,6	36,8	28,0	30,0	30,2	17,01	22,15	26,05	25,0
Ni . . .	31,6	19,3	36,8	18,0	10,0	9,7	19,13	15,05	10,85	13,0
Fe . . .	2,6	Spur	—	—	—	1,0	Spur	Spur	Spur	3,0

1 Chinesisches Packfong vom SG. 8,432 (Fyfe, Edinburgh Phil. J. 7. 69).  
2 Pariser Maillechort (O. Henry). 3 Chinesisches Packfong (Keferstein).  
4 Deutsches Neusilber (Bolley). 5 Alfénide (Bolley). 6 Alfénide, schlecht zu  
Tischgeräthen (Rochet). 7, 8, 9 Sheffielder Neusilber 1., 2., 3. Sorte zu Ge-  
schirren, die nachher versilbert werden (Louyet, J. 1847 und 1848. 1040).  
10 Sheffielder Argentan, sehr elastisch zu Planchetts (Elsner, J. 1847 und  
1848. 1040).

Solche Legierungen werden auf verschiedene Weise dargestellt. In England wird vorerst das Zn mit 50% Cu legirt (A), dann der Rest von Cu mit dem Ni unter Kohlepulver zusammengeschmolzen und nach vollkommener Vereinigung die Legierung A in kleinen Stücken unter Umrühren allmählich eingetragen. Nach Gersdorff (P. A. 8. 103) wird in die geschmolzene Cu-Ni-Mischung erh. Zn eingerührt oder es werden Cu und über demselben die zerkleinerten übrigen Metalle in einem Tiegel unter Kohlepulver im Windofen unter öfterem Umrühren bis zur völligen Lsg. des Ni geschmolzen. Man beschickt mit 2 Thln. Cu, 1 Thl. Ni, 1 Thl. Zn (Metall für Essbestecke) oder mit 5 Thln. Cu, 2 Thln. Ni, 2 Thln. Zn (für Messer- und Gabelhefte, Lichtscheeren u. s. w.), oder mit 3 Thln. Cu, 1 Thl. Zn, 1 Thl. Ni (für walzbares Metall). Für Gusswaaren fügt man dem ersten dieser Sätze 3% oder dem zweiten Satze 2% Pb hinzu. Will man Fe — bis 2,5% — in die Legierung bringen, was sie viel weisser, jedoch gleichzeitig härter und spröder macht, so muss dieses zuvor mit einem Theile des Cu legirt werden. Sollen die Legierungen hämmer-, walz- und dehnbar werden, so muss ihnen nach dem Erstarren durch Dunkelrothglühen die kryst. Struktur benommen werden. Gutes Argentan ist härter wie Ag, sehr politurfähig, nur um Weniges grauer als Ag. Zum Weissieden dient ein Gemenge von 1 Thl.  $H_2SO_4$  und 7 Thln.  $H_2O$  (v. Gersdorff). SG. 7,18 bis 8,948, nur bei beträchtlicherem Gehalte an Fe merklich magnetisch. An der Luft läuft es bei gewöhnlicher T. etwas gelb an. Beim Glühen an der Luft verbrennt das Zn. Essigsäure bildet nur bei Luftzutritt Grünspan. Es bleibt unter Kalilauge mit 0,3% KOH blank, wird in Kochsalzls. rothbraun, in Lsg. von  $NH_4Cl$  oder Weinstein schwarz mit grünen Flecken, in Oxalsäure schwarz, in Wein dunkelbraun (d'Arcet, J. Pharm. 23. 223).

Ni, Cu, Sn. Legierungen für Gusswaaren enthalten 30 Thle. Cu, 10 Thle. Ni, 17 Thle. Sn; Glockenmetall und Metall für Zapfenlager 2 Thle. Cu, 1 Thl. Ni, 1 Thl. Sn; Spiegelmetall 32 Thle. Cu, 2 Thle. Ni, 15,5 Thle. Sn (Elsner, Mitth. f. 1861 und 1862. 86; Polyt. Notizblatt 1854. 86; Bischoff. Das Kupfer und seine Legierungen. Berlin 1865).

**Cu, Ni, Zn, Sn**, Suhler Weisskupfer, mit 40,4% Cu, 24,3% Ni, 25,4% Zn und 2,6% Sn, diente zu Gewehrgarnituren (Keferstein in Bischoff, Das Kupfer und seine Legierungen. Berlin 1856). Eine ähnliche Legierung (weisse Nickelbronze) dient zu Instrumenten.

**Ni, Cu, Zn, Pb** mit 60 Thln. Cu, 20 Thln. Ni, 20 Thln. Zn, 3 Thln. Pb dient zu Gusswaaren (Karmarsch).

**Ni, Cu, Zn, Fe** siehe oben bei Neusilber.

**Ni und Ag** vereinigen sich nur schwierig zu dehnbaren Legierungen (Lampadius). Barruel hat durch Zusammenschmelzen von Ag mit sehr wenig Co, Ni und Fe auffallend harte Legierungen erhalten (C. r. 35. 759).

**Nickelamalgam** hat Böttger (J. pr. 12. 351) analog dem Kobaltamalgam mittelst Natriumamalgam erhalten. Besitzt ganz ähnliche Eigenschaften. ist nicht magnetisch. Ein festes, magnetisches Nickelamalgam hat Damour (J. pr. 17. 346) mittelst Zinkamalgam ganz so dargestellt, wie dies beim Kobaltamalgam (S. 487) beschrieben wurde. Die Eigenschaften gleichen denen des analogen Kobaltamalgams.

**Ni und Al.**  $\text{Al}_3\text{Ni}$ , zinnweisse Krystallblätter vom SG. 3,647 erhielten Michel und Wöhler, als sie 8 Thle. Al, 3 Thle. sublimirtes  $\text{NiCl}_2$  und 20 Thle.  $\text{NaCl.KCl}$  schmolzen und den Regulus mit verd.  $\text{HCl}$  behandelten (A. 115. 102).

**Ni und Fe** finden sich legirt im Meteoreisen und lassen sich auch künstlich leicht legiren. 3 Thle. Ni und 2 Thle. Fe liefern ein graues, mässig hartes, dehnbares Produkt, dessen magnetische Kraft zu der des Fe sich verhält wie 35 : 55 (Lampadius, Schw. 10. 176). Die Legierung von 1 Thl. Ni mit 10 Thln. Fe ist gelblich-grauweiss, weniger dehnbar und weniger rostend als Fe, die von 1 Thl. Ni mit 33 Thln. Fe etwas weisser, weniger rostend als Fe, gerade so dehnbar, vom SG. 7,804. 1 Thl. Ni liefert mit 10 Thln. Stahl eine damaszirte Legierung vom SG. 7,684, welche leichter rostet als Stahl (Faraday und Stodart, Gilb. 66. 289).

Ni-Fe-Legierungen sind nach Riley (Ch. C. 1890. I. 990 aus Bergu. Hüttenm. Zeitg. 49. 161) in jedem entsprechend heissen Flammofen darstellbar. Die Schmelzungen beanspruchen 7 Stunden. Fast alles Ni geht ins Metall ein, so dass kaum etwas mit der Schlacke verloren geht. Die Abfälle von der Metallbearbeitung lassen sich ohne erheblichen Ni-Verlust wieder einschmelzen. In der Coquille ist das Metall ruhig und dünnflüssiger als das gewöhnliche Flussmetall. Es erstarrt rascher und scheint durchaus homogen zu sein. Legierungen mit 3 und 4,7% Ni zeigen erheblich grössere Elastizität und Bruchfestigkeit. Drei Legierungen mit 2 bis 4% Ni und 10% Ni, 0,5% Mn und 0,9 bis 0,85 bezw. 0,5% C waren sehr hart. Die Härte nimmt bis 20% Ni zu. Ein weiterer Zusatz macht das Metall weicher und dehnbarer, wobei der Einfluss des C neutralisirt wird. Die Legierung mit 25% Ni besitzt ausgewalzt und ungeglüht hohe Bruchfestigkeit und eine ziemlich bedeutende Elastizitätsgrenze, während sie im geglühten Zustande gute Bruchfestigkeit beibehält, aber an Elastizität bis auf  $\frac{1}{3}$  der Bruchfestigkeit herabsinkt. Die Dehnbarkeit steigt für 203 mm auf 40%. Die Verlängerung im ganzen Probestabe ist fast gleichförmig. Das Härten erhöht die Bruchfestigkeit, die Elastizität und die Härte ganz bedeutend. Bei Biegungsversuchen zeigt sich das Nickeleisen dem gewöhn-

lichen Fe überlegen. Legierungen mit bis 50% Ni nehmen gute Politur mit schöner Fläche an und die Farbe wird mit steigendem Ni-Gehalte lichter. Ni-reiche Legierungen rosten nicht, während Ni-arme in dieser Hinsicht anderes Flussmetall weit übertreffen. Legierungen mit bis 5% Ni lassen sich leicht abdrehen und hobeln, mehr Ni erschwert dies. Ni-ärmere Walzprodukte lassen sich geglüht und ungeglüht sehr gut lochen. Produkte mit 1% Ni schweissen sehr gut.

Ni und Co lassen sich leicht und in jedem Verhältnisse mit einander vereinigen.

Zeisel.

## Chrom.

Cr: AG. 52,0. W. 2 (?) bis 6 (vielleicht auch 8).

Geschichtliches. 1797 von Vauquelin entdeckt. Er schied  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , auch das Metall aus sibirischem Rothbleierz ab, erkannte auch dessen Vorkommen im Spinell und Smaragd. Im Chromeisenstein wurde Cr 1797 von Tassaert aufgefunden. Aeltere Angaben finden sich bei: Vauquelin (A. ch. 25. 21, 194; 70. 70; Cr. A. 1798. 1. 183; 1. 276), Richter (N. Gegst. der Chemie 10. 30; 11. 37; Gehl. A. 5. 351), Mussin-Pouschkin (Crell. A. 1798. 1. 355; 2. 444), Berzelius (A. ch. 17. 7; Schw. 22. 53; P. A. 1. 34; Lehrbuch 1826), Brandenburger (Schw. J. 13. 274; Scher. Nord. Bl. 1. 190; Scher. Nord. A. 1. 97; 2. 126, 325; 3. 61, 325; 4. 187), Döbereiner (Schw. J. 22. 476; N. Tr. 2. 2, 426), Meissner (Gilb. A. 60. 366), Lanaique (A. ch. 14. 299), Berthier (A. ch. 17. 56), Grouvelle (A. ch. 17. 349), Thomson (A. Phil. 16. 321), Unverdorben (Trommsd. N. Journ. d. Pharm. 9. 1, 22), Moser (Abhandl. über das Cr. Wien 1824), Maus (P. A. 9. 127; 11. 83), Rose (P. A. 27. 565; 45. 183), Péligré (C. r. 19. 609, 734; A. ch. 52. 273; [3] 12. 528; [3] 14. 239), Moberg (J. pr. 20. 175; 29. 175; 43. 125; 44. 332), Berlin (P. A. 67. 258), Traube (A. 66. 87, 165), Elliot und Storer (Proceed. of the Am. Ac. of Science 5. 192), Frémy (C. r. 47. 883), Siewert (Z. der ges. Naturw. 18. 244; A. 126. 86; J. 14. 240, 242).

Vorkommen. Am häufigsten als Chromit, Chromeisenstein -  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ ; häufig ist Fe durch Mg (auch durch Cr), Cr durch Al oder Fe vertreten. Ueber Zusammensetzung, Varietäten vergl. u. A. Clouet (B. 17. 1774), Péligré (Polyt. Journ. 193. 40), Christomanos (B. 10. 343). Seltener kommen vor: Rothbleierz, Krokoit,  $\text{PbCrO}_4$ , Melanochroit,  $\text{Pb}_3\text{Cr}_2\text{O}_9$ , Vauquelinit,  $\text{Cu}_3\text{Cr}_2\text{O}_9 + 2\text{Pb}_3\text{Cr}_2\text{O}_9$ , Chromocker,  $\text{CrO} \cdot \text{OH}$ . In geringerer Menge findet sich Cr im Chromglimmer, in manchen Eisenerzen (daher auch in Fe), im Chromgranat, in manchen Serpentin (Rose 1800), im Spinell, Rubin, Korund, im Bolus (vergl. u. A. Genth, J. pr. [2] 9. 49; Kammerer, J. pr. [2] 11. 79), in englischem (?) Graphit (bis 7%: Plattner bei Weger, Der Graphit. Berlin 1872. 11), in Platinerz, auch in manchem verarbeiteten Pt (Vogel, J. 1873. 291). In manchen Meteorsteinen wurde Chromit und Daubréelit  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  gefunden.

**Darstellung.** Durch Reduktion von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mit Kohle bei höchster Ofentemperatur (Deville, A. ch. [3] 46. 182; Richter, Vauquelin); mit KCN und Kohle (Longhlien, Am. J. [2] 45. 131). Vergl. bei CrC. — Durch Reduktion von  $\text{PbCrO}_4$  mit Kohle und Extraktion des Pb mit  $\text{HNO}_3$  (Debray, Wurtz, Dict. 1. 885), von Alkalichromaten mit  $\text{SiO}_2$  und Kohle und Extraktion der Alkalisilikate (Rouff, B. 21. 383). — Aus  $\text{CrCl}_3$  und K (Berzelius, A. 49. 247) oder Na-Dampf (Frémy, C. r. 44. 633) oder H bei sehr hoher T. (Moberg, J. pr. 44. 322). Man trägt ein Gemisch von  $\text{CrCl}_3$ , NaCl und Na in einen mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ausgefütterten glühenden Tiegel ein (Deville, C. r. 44. 676). — Man erh. ein Gemenge von  $\text{CrCl}_3$  und geschmolzenem KCl und NaCl mit Zn-Granalien und extrahirt den Zn-Regulus mit verd.  $\text{HNO}_3$  (Wöhler, A. 111. 230). Zettnow (P. A. 143. 477) verwendet in gleicher Weise auf nassem Wege gewonnenes  $\text{CrCl}_3$  und KCl. — Man schmilzt  $\text{CrCl}_3$  mit KCl und Magnesiumfeilspähnen im hessischen Tiegel bei Rothglut. bringt die erkaltete Schmelze in  $\text{H}_2\text{O}$  und extrahirt mit verd.  $\text{HNO}_3$ . Man erhält sehr reines pulverförmiges Cr in guter Ausbeute (Glatzel, B. 23. 3127). — Man elektrolysiert wässriges  $\text{CrCl}_2$  in der Wärme unter Anwendung eines Kohlecylinders als + und eines Platinstreifens als — Pol. Bei geringer Stromdichtigkeit entsteht nur Oxyduloxyd (Bunsen, P. A. 91. 619). — Man destillirt Chromamalgam in Steinöldampf oder H-Strom (Vincent, J. 1862. 146; Roussin, J. 1866. 170; Moissan, C. r. 88. 180). Vergl. auch Chromlegirungen.

**Eigenschaften.** Hellgraues schimmerndes Krystallpulver aus fast zinnweissen mikroskopischen Rhomboëdern (Wöhler), aus quadratischen Pyramiden (Bolley, Soc. Qu. J. 13. 333). Durch Elektrolyse gewonnenes Chromblech ist spröde und dem Fe ähnlich (Bunsen l. c.). Schmilzt schwieriger als Pt (Deville). Schmilzt unter Zusatz von Borax in einem Deville'schen, mit Retortengraphit und Luftgebläse angeheizten Ofen bei der höchsten erreichbaren T. zu Stücken mit silberweissem Bruche (Glatzel l. c.). SG. 6,81 bei 25° (Wöhler), 6,7 (Bunsen), 6,7284 (Glatzel). Spez. Wärme 0,12162 (Jäger und Krüss, B. 22. 2052). Nicht magnetisch (Wöhler; Glatzel). Nach Faraday (Phil. Trans. 1846. 41) gehört Cr zu den magnetischen Körpern. Wiedemann leitet den Atommagnetismus des Cr aus Chromsalzen zu 41,9 ab ( $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 = 100$ ), derselben Zahl entspricht auch annähernd der Magnetismus des Chloropurpureo-, des Luteo- und Xanthochromchlorids, während sich aus demjenigen des Erythro- und Rhodochromchlorids die Werthe 35,70 und 32,27 ergeben (P. A. II. 32. 452). Vergl. bei Ferrochrom. Funkenspectrum des Cr: Thalèn (A. ch. [4] 18. 202), Huggins (P. A. 124. 275, 621), Lecoq de Boisboudran (Les spectres lumineux), auch Ciamician (A. W. 76. 499). — Flammenspectrum des verbrennenden  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ : Vogel (B. 1888. 2030). — Fluoreszenzspectrum Cr-haltenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{G}_2\text{O}_3$ : Lecoq de Boisboudran (C. r. 103. 1107; 104. 330. 1585; 105. 261). — Absorptionsspectren von Cr-Verbindungen: Zimmermann (A. 213. 258), Vogel (A. B. 1878. 409 und Prakt. Spectralanalyse 253), Vierordt (B. 5. 34), Sabatier (C. r. 103. 49, 138), Glan (Am. J. [2] 3. 54), Nichols (J. 1884. 296), Carelly (B. 1884. 2152) Akrojd (Phil. Mag. [5] 2. 423), Bayley (Soc. 37. 828, vergl. auch bei  $\text{CrCl}_3$  und  $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$ ).

Cr oxydirt sich langsam, wenn an der Luft erh., leicht bei Gegenwart von KOH (Wöhler). Schmelzendes  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ist ohne Wirkung. Verbrennt bei 200 bis 300° lebhaft zu Oxyd (Bunsen). Verbindet sich bei höherer T. direkt mit N. Zersetzt nicht kochendes  $\text{H}_2\text{O}$ , wird aber durch luftfreien Wasserdampf beim Glühen oxydirt. Löst sich leicht in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder HCl, nicht in  $\text{HNO}_3$ , selbst nicht in kochender. Löst sich in verd., aber nicht in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Gibt in  $\text{CO}_2$  erh.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Moissan, C. r. 88. 180). Vergl. auch bei Cr und Cl, Br, S, C.

Durch Glühen von Oxyd mit Kohle erhaltenes, wohl Si haltendes Metall zeigt geringere Reaktionsfähigkeit, was Berzelius (A. 49. 247) veranlasste, zwei allotropische Modifikationen des Cr anzunehmen.

Atomgewicht. Meyer-Seubert (Atomgew. der Elemente 1883) adoptirte vorläufig die Zahl 52,45 und berechnete die vorliegenden Bestimmungen wie folgt. Es ergab die Ueberführung von

$\text{CrCl}_3$ in $\text{AgCl}$ (Péligot, A. ch. [3] 12. 530)	52,20
$\text{CrCl}_3$ in $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (Péligot, l. c.)	51,60
$\text{CrCl}_3$ in $\text{AgCl}$ (Siewert, J. 1861. 241)	52,09
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ in $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (Moberg, J. pr. 43. 114; 44. 322)	53,08 und 53,60
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + (\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 24\text{H}_2\text{O})$ (Moberg l. c.)	53,45
Die Analyse von Chromacetat (Péligot l. c.)	52,57
Die Relation von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7:\text{KClO}_3$ (Kessler, P. A. 95. 210)	52,10
Die Relation von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7:\text{As}_2\text{O}_3$ (Kessler, l. c.)	52,06
$\text{BaCrO}_4$ zu $\text{BaSO}_4$ (Berzelius, Berz. J. 25. 46)	54,34
$\text{BaCrO}_4$ zu $\text{BaSO}_4$ (Lefort, J. pr. 51. 261)	52,88
$\text{BaCrO}_4$ aus $\text{BaCl}_2$ (Wildenstein, J. pr. 59. 27)	53,38
$\text{BaCrO}_4$ aus $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Berzelius, P. A. 8. 22)	55,89
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ in $\text{AgCl}$ (Berlin, Ofers. Ak. Forrh. 1845. J. pr. 38. 145)	52,09
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ in $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (Berlin, l. c.)	52,49
$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in $\text{AgCl}$ und in $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (Berlin, l. c.)	52,57 und 52,31

Seitdem sind wiederholt Bestimmungen ausgeführt worden, die 52,45 als zu hoch erscheinen lassen. Baubigny (C. r. 98. 146) fand durch Bestimmung von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in violettem  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  52,161. Meineke (A. 261. 339) fand die Bestimmung von Ag in  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  durch direkte Umwandlung in  $\text{AgCl}$  unzulässig, da dieses in  $\text{CrCl}_3$  merklich lösl. ist. Er ermittelte in  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  und  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  durch Fällung als AgS aus  $\text{AgCl}:\text{Cr}_2\text{O}_3$  für Cr die Zahl 51,99 (Min. 51,92, Max. 52,12), durch jodometrische Bestimmung 52,02. Ebenso aus  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  51,91 und aus  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  51,94, aus letzterem Salze durch Umwandlung in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  51,99. Für den wahrscheinlichsten Werth seiner sämtlichen Analysen hält Meineke 51,94, ebenso berechnet er Rawson's (Soc. 55. 213) Zahl 52,061 [aus  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ] durch Beziehung auf SG. im leeren Raum zu 51,98. Für die Berechnung der Zusammensetzung der Verbindungen ist hier die Zahl 52,0 benutzt worden.

Werthigkeit. Das Cr in  $\text{CrCl}_2$  und den Chromoverbindungen zweiwerthig anzunehmen, verbietet die eher für  $\text{Cr}_2\text{Cl}_4$  stimmende D. Die D. des  $\text{CrCl}_3$  führt zur Annahme der Trivalenz des Cr. In der Chromsäurereihe ist nach dem kryoskopischen Verhalten von wässrigen Lsgn. des  $\text{CrO}_3$  und von Chromaten und nach D. von  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  Cr sechswerthig und in der Ueberchromsäure, wenn sie nach:  $\text{H}_2\text{CrO}_5$  [ $=\text{O}_5\text{Cr}(\text{OH})_2$ ] zusammengesetzt ist, vielleicht achtwerthig.

**Erkennung.** Sämmtliche Cr-Verbindungen liefern beim Schmelzen mit Alkalikarbonat und -nitrat oder -chlorat Alkalichromate und werden dann mittelst der Reaktionen der Chromsäure erkannt. Erhitzen mit Alkalilauge und  $\text{PbO}_2$  liefert eine gelbe Lsg. von  $\text{PbCrO}_4$ , aus welcher beim Ansäuern mit Essigsäure sich dieses als gelbe Fällung abscheidet. Chromverbindungen liefern eine smaragdgrüne Borax- oder Phosphorsalzperle, die gelöst mit  $\text{NH}_3$  graugrünes Hydroxyd, mit überschüssigem Alkali grüne Lsgn., welche beim Kochen Hydroxyd fallen lassen.

## Chrom und Sauerstoff.

Von den Oxyden des Cr sind nur  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{CrO}_3$ , ersteres ein basen-, letzteres ein säurebildendes Oxyd, genauer studirt. Oxyde, welche in ihrem O-Gehalte zwischen CrO, welches niemals isolirt werden konnte, und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  stehen, sind zwar dargestellt, aber wegen ihrer ausserordentlichen Oxydirbarkeit einer genaueren Untersuchung unzugänglich. Von Hydraten sind bekannt: das dem CrO entsprechende, mehrere mit  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  korrespondirende, welche sich zum Theile durch ihren Gehalt an  $\text{H}_2\text{O}$ , zum Theile durch ihr Verhalten gegen Säuren unterscheiden, und das Hydrat des  $\text{CrO}_3$ , d. i.  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ . Die Ueberchromsäure  $\text{H}_2\text{CrO}_5$  (?) korrespondirt mit einem derzeit unbekannten Oxyd  $\text{CrO}_4$ . Chromhydroxydul ist anscheinend eine stärkere Base als die Chromhydroxyde.

**Chromoxydul** kann durch Erhitzen von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in H nicht erhalten werden (Moberg, J. pr. 43. 119). Chromhydroxydul entsteht aus  $\text{CrCl}_2$  und luftfreiem KOH als gelber Niederschlag, der begierig O aufnimmt. Nach Trocknen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bleibt ein an trockener Luft scheinbar beständigeres braunes Pulver, das beim Glühen in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und H zerfällt und sich erst beim Kochen in Säuren unter Bildung von Chromisalz und Cr löst (Moberg l. c.). Nach Pélilot (A. ch. [5] 25. 401) gibt  $\text{CrCl}_2$  mit KOH einen schwarzen, im Ueberschuss von KOH unlösl. Niederschlag; beim Kochen entsteht  $\text{Cr}_3\text{O}_4$  (s. d.).

Chromosalze werden durch Reduktion des  $\text{CrCl}_3$  mit H oder der Chromisalze mit Zn und Säure erhalten. Reduzirt man auf nassem Wege, so reinigt man durch Ueberführung in das kryst., auch in Essigsäure unlösl. Chromoacetat (vergl.  $\text{CrCl}_2$ ). Die rohe Zn-haltige Lauge kann übrigens häufig direkt verwendet werden, so zur Darstellung von Chromaminbasen, zur Absorption von O etc. Die Chromosalze sind roth, auch blau gefärbt, einige sind isomorph mit analogen Ferrosalzen und werden schon durch Luft sehr rasch in Chromisalze verwandelt. Die Lsgn. absorbiren auch NO (Pélilot). Eine mit  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  versetzte Lsg. von  $\text{CrCl}_2$  nimmt reichlich Acetylen auf, um es nach einiger Zeit wieder als Aethylen abzugeben (Berthelot, A. ch. [4] 9. 385). Eine solche Lsg. entwickelt übrigens beim Stehen für sich H unter Bildung von Luteochromsalz (s. d.).

Chromverbindungen werden gefällt durch KOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , weissgelb bis braun; durch  $\text{K}_2\text{S}$  schwarz (S-haltende Fällung!); durch  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ziegelroth; durch  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , Borax, Natriumacetat,  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ ,  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Cu-, Hg-, Au-salze werden zu Metall- resp. Oxydulsalz reduziert. Ein dem  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$  entsprechendes Chromocyankalium ist nur bei Luftabschluss beständig.



**Chromoxyduloxyd**,  $\text{Cr}_3\text{O}_4 = \text{CrO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Pélignot (A. ch. [3] 12. 539) erhielt  $\text{Cr}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  aus dem durch KOH aus einer Lsg. von  $\text{CrCl}_2$  gefällten Niederschlag durch Kochen bei Luftabschluss unter Entwicklung von H. Tabakbraunes Pulver, unlösl. in Säuren.

$\text{Cr}_3\text{O}_5$  oder  $\text{Cr}_4\text{O}_6 = 2\text{CrO} \cdot \text{CrO}_3$  oder  $3\text{CrO} \cdot \text{CrO}_3$  erhielt Bunsen (P. A. 91. 622) durch Elektrolyse von  $\text{CrCl}_2$ -Lsg. unter geringer Stromdichtigkeit als dunkeln, in Königswasser unlösl. Körper. Geuther (A. 118. 66) konnte ihn nicht erhalten.

## Chromoxyd.

### Chromsesquioxyd.

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ : MG. (Minimum) 152,78; 100 Thle. enthalten 68,48 Cr, 31,52 O.

**Darstellung.** Durch Glühen von Chromhydroxyd,  $\text{CrO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$  (am besten unter Luftabschluss), von CrO an der Luft. — Man glüht  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  mit 0,2 Thle. S (vergl. Dieterich, W. 1866. 273), mit 1 Thl.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und etwas  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Wöhler, P. A. 10. 46), mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  allein (de Luna, A. ch. [3] 68. 183), mit 0,25 Thle. Stärke (Barian, A. 60. 203) und extrahirt mit  $\text{H}_2\text{O}$ . Man mischt 240 Thle.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  mit 48 Thle. Schiesspulver und 5 Thle.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , zündet an und extrahirt mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Böttger, J. pr. 30. 265).

Ueber den Gehalt an  $\text{CaCrO}_4$  in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , welches durch Glühen von in Glasgefäßen gefälltem Hydroxyd bereitet wurde, siehe Wilm, B. 12. 2223.

Kryst.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  entsteht aus  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  durch langes Glühen im Porzellanofen (Gentile, J. pr. 54. 184); durch Erhitzen in H neben  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ;  $\text{CrO}_3$  gibt amorphes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Otto, A. 142. 102); durch Glühen in Cl (Frémy, A. 49. 274), in HCl (Müller, P. A. 127. 404) oder Schmelzen mit NaCl (Schiff, A. 106. 114), auch durch Eintragen von ungenügender Menge  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder Oel in schmelzendes  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (Ullgren, J. 15. 141). Durch Zerlegung von  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  bei Glühhitze (Wöhler, P. A. 33. 341) oder Schmelzen von  $\text{KCrO}_3\text{Cl}$  (Kletschinsky, J. 1866. 208). Ueber Bildung aus  $\text{Cr}_2\text{F}_6$  (siehe  $\text{CrO}_2\text{F}_2$ ) vergl. Evans (Zeitschr. f. ang. Ch. 1891. 18). Amorphes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  wird kryst. durch Schmelzen im Gebläsefeuer (Frémy, C. r. 44. 634), durch Erhitzen im O-Strom (Sidot, C. r. 69. 201) oder mit  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{BO}_3$  (Ebelmen, A. ch. [3] 22. 211). Auch durch Lösen in Glas bei Weissglut und Erkaltenlassen (Ebell, D. 220. 64). Blake (A. 78. 121) fand es in einem zum Schmelzen von Chromeisenstein mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  dienenden Ofen.

**Eigenschaften.** Amorphes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ist lebhaft grün, in der Hitze bräunlich; krystallisiertes glänzend schwarz oder schwarzgrün. Hexagonal rhomboëdrisch. Isomorph mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Rose, P. A. 33. 344). SG. (kryst.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) 5,21 (Wöhler), 6,2 (Schiff, A. 106. 114), 5,01 (Schröder, P. A. 106. 226). Spez. W. 0,196 (Neumann, 0,1796 Regnault), 0,177 (kryst.) (Kopp, A. Suppl. 3. 294). Härte wie Korund (Rose), ritzt Quarz, Topas (Wöhler). Das aus  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  und feuchter HCl erhaltene ist talkähnlich (Müller l. c.). Schmilzt mit weissem Rauche im Knallgasgebläse (Clarke) und ist im Porzellanofen etwas flüchtig (Elsner, J. 1866. 35). Hat magnetische Eigenschaften (Faraday, P. A. 70. 33; Nilson und Pettersson, B. 1880. 1459).

Wlösl. in Säuren, wenn stark geglüht, nur in kochender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (nicht nach Traube, A. 66. 88). Le Chatellier (Bl. [2] 47. 300) fand die T., bei der es unlösl. in Säuren wird, zu  $900^\circ$ . Unlösl. in flüssigem HCl (Gore, Phil. Mag. [4] 29. 541). Wird durch C bei sehr hoher T. reduziert, leichter durch K oder Na (Berzelius), auch durch Mg (Parkinson, Soc. 5. 309; Gattermann, B. 22. 197). CO reduziert nicht (vergl. u. A. Bell, Ch. N. 23. 258). Gibt, wenn es noch nicht hoch erh. war, im O-Strom geglüht, ein graues Pulver von  $\text{CrO}_3$ , das sich bei höherer T. in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  zurückverwandelt und dann aber keinen O mehr aufnehmen kann (Moissan, A. ch. [5] 21. 199). Gibt (das kryst. jedoch schwierig [Schiff]) beim Glühen mit Basen im O-Strom Chromate, ebenso mit  $\text{KClO}_3$  (Liebig und Wöhler, P. A. 24. 171). Löst sich, auch wenn stark geglüht, in kochender Lsg. von  $\text{KMnO}_4$  (Bohlig, Fr. 9. 357). Löst sich in einem Gemisch von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{KClO}_3$  (Storer, J. 1859. 680). Beim Glühen eines Gemisches von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und KCl im O- oder trockenen Luftstrom entsteht Cl, in feuchtem Luftstrom HCl (Hargreaves und Robinson, B. 5. 1064). Gibt, wenn vorher stark erh., mit Cl erst bei Rothglut etwas  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CrCl}_3$  (Weber, P. A. 112. 619). Warmes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{PCl}_3$  reagiren unter Erglühen und Bildung von etwas  $\text{CrCl}_3$  (Weber, P. A. 107. 375). Mit C im Cl-Strom geglüht, entsteht  $\text{CrCl}_3$ , mit  $\text{CS}_2$  bei Weissglut Sulfid. Erwärmtes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  leitet die Oxydation von Dämpfen von Alk., Ae., flüchtigen Oelen und  $\text{NH}_3$  ein (Ashby, Phil. Mag. [4] 6. 77). Chromoxyd wird, namentlich in der Glas- und Porzellanmalerei, als grünes Pigment verwendet.

**Chromhydroxyd.** Vorkommen als Chromocker  $\text{CrO}_2\text{H}$  (Christomanos, B. 10. 16). Bildung und Darstellung. Durch Fällung von Chromisalzen mit Basen; rein aber nur, wenn aus kochender Lsg. durch  $\text{NH}_3$  gefällt (Siewert, Zeitschr. f. ges. Naturwiss. 18. 244; J. 1861. 243). Chromisalze werden durch die zureichende Menge KOH gefällt, ein Ueberschuss gibt eine grüne Lsg., aus der beim Kochen (Lösekann, B. 12. 56) durch  $\text{H}_2\text{S}$  Hydroxyd gefällt wird; ferner werden Chromisalze gefällt durch Aluminiumhydroxyd, durch  $\text{ZnCO}_3$ ,  $\text{ZnS}$ , auch allmählich durch Zn (Castelar und Lenne, Bl. [2] 10. 170). Nach Baubigny (C. r. 98. 100) wird ein völlig alkalifreies Hydroxyd durch andauerndes Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in eine Lsg. von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  erhalten (vergl. dagegen Meineke, A. 261. 341). Durch Kochen von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  mit  $\text{K}_2\text{S}_5$  (Berzelius) oder von roher Chromatlauge mit S (Frick, P. A. 13. 494). Kann durch Wechselwirkung von  $\text{CrCl}_3$  und Thonerdekali im Dialysator auch kryst. erhalten werden (Becquerel, C. r. 67. 1083).

Guignet's Grün.  $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Guignet, Rep. chim. pur. 1. 198; Scheurer-Kestner, Bl. [2] 3. 26, 413) oder  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Salvétat, C. r. 48. 295), vielleicht aber  $3\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Shipton, A. W. Hoffmann, Report of the juries. 1863. 75), entsteht durch Schmelzen von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  mit 3 Thln. Borsäure und Extraktion mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Guignet), auch durch Schmelzen von  $\text{CrO}_3$  oder Hydroxyd mit etwas mehr  $\text{B}_2\text{O}_3$  (Scheurer-Kestner). Ueber Darstellung im Grossen vergl. W. J. 1885. 317.

Lösl. Chromhydroxyd. Durch Dialyse der tiefgrünen Lsg. von frischgefälltem Chromhydroxyd in  $\text{CrCl}_3$  erhielt Graham (A. 121.

53) eine Lsg. mit 1,5 Thln. HCl für 98,5 Thle. Oxyd. Die Lsg. ist beständig beim Kochen, wird aber durch Salze gefällt. Das gefällte Colloid hat zwischen 15° und 280° keine bestimmte Zusammensetzung (Bemmelen, T. 7. 114).

**Eigenschaften.** Ueber den  $H_2O$ -Gehalt des Chromhydroxyds liegen differirende Angaben vor. Nach Frémy (C. r. 47. 884) hält das durch  $NH_3$  aus violetten Lsgn. gefällte „Metachromhydroxyd“ 9 Mol.  $H_2O$ , zeichnet sich durch leichte Löslichkeit in  $NH_3$ , KOH und Essigsäure aus, und geht durch langes Waschen mit kaltem  $H_2O$ , durch Kochen, ja schon durch Reiben mit dem Glasstabe in gewöhnliches Hydroxyd über, das direkt aus grünen Lsgn. erhalten werden kann, und unlösl. in verd. Säuren, in KOH und  $NH_3$  ist. Nach Siewert (l.c.) enthält das Metachromhydroxyd etwas  $NH_3$  und jedes durch KOH gefällte Präparat K. Das kochend durch  $NH_3$  gefällte hält nach Trocknen über  $H_2SO_4$  7 Mol.  $H_2O$  und verliert im Vakuum  $3H_2O$ . Anhaltend im H-(nicht  $CO_2$ -)Strom auf 220° erh. wird es  $Cr_2O_3 \cdot H_2O$ . Schrötter (P. A. 53. 515) fand  $6H_2O$ ; Schaffner (A. 51. 169) in bei 100° getrocknetem  $5H_2O$ , wenn es durch Kochen alkalischer Lsg. bereitet war,  $4H_2O$ . Prudhomme (Ch. C. 1890. I. 669) erhielt durch Fällen von violetten oder grünen Salzen, ob heiss oder kalt, mit NaOH,  $Na_2CO_3$ ,  $NH_3$  immer  $Cr_2O_3 \cdot 5H_2O$ .

Nach Recoura (C. r. 102. 865; A. ch. [6] 10. 60) gibt es drei Modifikationen von Chromhydroxyd:

Die erste entsteht durch Fällung von grünem oder grauem  $CrCl_3 \cdot 13H_2O$  (s. d.) oder einem gewöhnlichen violetten Chromisalz mit 3 Aeq. NaOH. Es löst sich in 2 Aeq. Säure mit +12,5 Cal. und vereinigt sich in Lsg. noch mit einem dritten Aequivalent unter Freiwerden von +8,2 Cal. zu blauvioletten Salzen. Lösl. in 9 Aeq. NaOH.

Die zweite Modifikation wird durch 2 Aeq. NaOH aus dem durch Oxydation von  $CrCl_3$  entstehenden Oxychlorid gefällt. Es löst sich schon in 2 Aeq. HCl mit +14,1 Cal. zu grüner Lsg. Lösl. in 3 Aeq. NaOH.

Die dritte Modifikation entsteht aus beiden vorigen durch Lösen in NaOH und Wiederausfällen mit HCl, vielleicht auch schon beim blossen Stehen und verbindet sich mit 2 Aeq. HCl unter Entwicklung von 9,9 oder 10,2 Cal. Dasselbe Oxyd wird aus den „grünen“ Salzen gefällt. Grünes, amorphes Pulver. Sehr hygroskopisch (Siewert). Beim Erhitzen (auch in  $CO_2$ ) erfolgt die Anhydrisirung unter Verglimmen (Berzelius, Schw. 22. 60). An der Luft erh. entsteht ein höheres Oxyd, bei hoher T.  $Cr_2O_3$ , das, wenn ganz alkalifrei, keinen O mehr aufnimmt (Siewert, vergl. Krüger, P. A. 61. 219, 407). Das bei 220° erhaltene  $Cr_2O_3 \cdot H_2O$  ist unlösl. in kochender, verd. HCl. Gibt im Cl-Strom bei 440° rothe Dämpfe von Chromoxylchlorid (Moissan, A. ch. [5] 21. 199). Wird durch eine Lsg. von  $KMnO_4$  schon in der Kälte. rascher beim Erwärmen oxydirt (Cloëz und Buquet, C. r. 47. 710).

Neutralisationswärme nach Thomsen (Thermochem. Unters. 1. 366): Gegen  $H_2SO_4 = 3 \times 16440$  cal. (nach Zersetzung von Alaun durch Barytwasser); vergl. jedoch oben und Berthelot (C. r. 96. 536). Gegen HF! ( $Cr_2O_3 \cdot H_2O$ , 6HF! aq) = 50330 cal. (Pettersson, B. 1888. 3257).

Ueber Umwandlung in Chromat siehe unten bei  $\text{CrO}_2$  und  $\text{CrO}_3$ . Manche  $\text{H}_2\text{O}$ -freie Chromisalze, so  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{CrBr}_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  und Doppelsalze des letzteren, sind auffallender Weise unlöslich in  $\text{H}_2\text{O}$  und Säuren. Die  $\text{H}_2\text{O}$ -haltigen, krystallisirbaren, von denen manche (vergl. Recoura bei  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CrBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) in zwei Modifikationen vorkommen, geben häufig violette Lsgn., die beim Erhitzen grün werden, und sind dann nicht mehr krystallisirbar. Bei langem Stehen werden solche Lsgn. wieder violett, leichter bei Gegenwart von  $\text{HNO}_3$  oder unverändertem violetterm Salz.

Diese Umwandlungen wurden unter Anderem erklärt durch Annahme mehrerer allotroper oder isomerer Formen (Rose, P. A. 45. 183; Hertwig, P. A. 56. 95; Berzelius, P. A. 61. 1; Frémy, C. r. 47. 883); durch Austritt von Krystallwasser (Schrötter, P. A. 53. 513; Löwel, J. 1855. 376; Étard, C. r. 84. 1089); durch Bildung von basischen und sauren Salzen (Krüger, P. A. 61. 218; Siewert, A. 126. 94 und Doyer van Cleeff, J. pr. [2] 23. 58, welcher nachwies, dass grüne Lsgn. von Chromalaunen durch Dialyse in ihrer Zusammensetzung verändert werden). Hartley (Proc. R. Soc. 33. 372. 1875), welcher den Uebergang violetter Chromisalzlg. in grüne beim Erwärmen — auch spektroskopisch — verfolgt hat, schreibt (Ch. N. 65. 15) den violetten Salzen die Zusammensetzung  $\text{Cr}_2\text{R}_6 + x\text{H}_2\text{O}$ , den grünen  $\text{Cr}_2\text{OR}_4 + x\text{H}_2\text{O}$  zu. Recoura (A. ch. [6] 10. 52) begründete auf thermischem Wege die Ansicht, dass den grünen Salzen ein anderes Chromihydroxyd (s. d.) mit geringerer Sättigungskapazität entspreche.

Es sei besonders hervorgehoben, dass nach Beobachtungen Péligot's (A. ch. [3] 14. 239) in grünen Salzen nur zwei Drittel der Säure durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisbar sind (vergl. bei  $\text{CrCl}_3$ , Chromalaun). Grüne Lsgn. werden durch  $\text{KNO}_2$  oder  $\text{KCNS}$  leicht blauviolett, die violetten werden durch  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  schon in der Kälte grün und dann durch  $\text{KNO}_2$  nicht mehr violett. Auch gibt grüne Lsg. von  $\text{CrCl}_3$  keine Fällung mit  $\text{AgNO}_3$  (Étard, C. r. 80. 1306).  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  fällt violette Salze sofort, grüne erst beim Erhitzen (Busse, Gmelin-Kraut II. 2. 288);  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -haltende, grüne Lsgn. werden durch  $\text{NH}_3$  sogleich (allerdings nur theilweise) gefällt, violette nicht (Rose, P. A. 83. 143). Sonstiges verschiedenes Verhalten grüner und violetter Lsgn. vergl. bei Chromchlorid, -bromid, -sulfat, -alaun und -hydroxyd.

Grüne und violette Lsgn. geben mit  $\text{KOH}$  grünes Hydroxyd, im Ueberschuss lösl., aber beim Kochen wieder ausfallend. Weinsäure und andere organische Säuren verhindern die Fällung.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  lösen im grossen Ueberschuss die erst entstandenen Fällungen.  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  füllen schon in der Kälte. Chromisalze schmecken süß und reagiren sauer.

Chromisalze werden als Beizen in der Färberei und im Zeugdruck verwendet.

Verbindungen von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mit Metalloxyden (Chromite). Ueber Verhalten verschiedener Chromhydroxyde zu  $\text{KOH}$  siehe oben. Bei der Elektrolyse scheidet alkalische  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Lsg. anfangs am — Pole Hydroxyd ab, dann entsteht  $\text{CrO}_2$  (Geuther, A. 118. 67). Die grüne, alkalische Lsg. löst  $\text{CuO}$ , welches beim Stehen oder Kochen als  $\text{Cu}_2\text{O}$  abgeschieden wird (Prudhomme, Ch. C. 1890. 1, 668). Mischungen von Chromisalz mit 40% Fe-, 12,5% Mn-, 20% Co-, 25% Ni-Salz

geben mit KOH klare Lsgn.; solche mit 80% Fe-, 60% Mn-, 50% Co- oder Ni-Salz werden vollständig gefällt (Northcote, Church, Soc. Qu. J. 6. 54).  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnO}$ , auch  $\text{PbO}$  können nicht gleichzeitig in alkalischer Lsg. sein. Eine alkalische  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Lsg. gibt mit  $\text{PbO}_2$  gelöstes  $\text{PbCrO}_4$  (Chancel, C. r. 43. 927).

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{SnO}_2$  färbt Glasuren rosaroth (Leykauf, J. pr. 19. 127). Eine durch Glühen von 100  $\text{SnO}_2$ , 34  $\text{CaCO}_3$ , 1 bis 1,5  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  oder  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  erhaltene Masse wird als Pink-colour in der Fayencemalerei verwendet (Malagutti, A. ch. 61. 433), vergl. bei Cr und Sn.

Rubine und Sapphire enthalten etwas  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und wenig Cr-Salz kann durch starkes Glühen eine rosenrothe Masse erhalten werden, die in „strahlender Materie“ stark fluoreszirt. Sie enthält Cr als  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Lecoq de Boisbaudran, C. r. 107. 490 und vorgehende Abh.).

Ueber Chromite vergl. bei Cr und Ca, Ba, Mg, Zn, Co, Pb, Al, Fe, Co, Ni.

**Magnetisches Chromoxyd**  $\text{Cr}_3\text{O}_9 = \text{CrO}_3 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Man leitet Dampf von  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  in raschem Strome durch eine auf über  $300^\circ$ , aber nicht auf Rothglut erh. Röhre (Wöhler, A. 111. 117; Geuther, A. 118. 62), entsteht auch in geringer Menge beim Erhitzen von  $\text{CrO}_3$ .

Kleine, stark glänzende, rhombische Säulen. Grün mit Stich in's Violett. SG. bei  $10^\circ = 4$ . Stkr magnetisch. Unlös. in  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HFl}$ , wlösl. in kochender Kalilauge, llösl. in schmelzendem KOH (Geuther).

**Chromdioxyd**, Chromichromat  $\text{CrO}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$ ; 100 Theil. enthalten 61,96 Cr und 38,04 O (vergl. namentlich Hintz, A. 169. 367; Schiff, A. 120. 207; 171. 116). Entsteht bei Digestion von Chromhydroxyd mit  $\text{CrO}_3$  oder Fällung von Chromisalz mit Chromat nach:  $5\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 = 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Cr}_3\text{O}_8$  (Maus, P. A. 9. 127; Beusch, P. A. 55. 98). Durch Oxydation von Chromhydroxyd beim Erhitzen an der Luft auf 200 bis  $250^\circ$  (Krüger, P. A. 61. 219; Moissan, A. ch. [5] 21. 199, vergl. jedoch Siewert). Durch Reduktion von Chromaten und zwar von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  mit NO (Schweitzer, J. pr. 39. 269; vergl. Grouvelle, A. ch. 17. 349 und Elliot und Storer, Am. Ac. Proc. 5. 207; J. 1861. 251) oder  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  wird nicht reduziert,  $\text{K}(\text{NH})_4\text{CrO}_4$  nur bei Siedehitze (Kopp, Ch. N. 11. 16; vergl. Popp, A. 156. 90). Auch durch Reduktion von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  mit Alk. (welche nur im Lichte erfolgt; Schwan, D. 199. 130; Vogel, J. pr. 77. 482) oder Erhitzen mit Oxalsäure und konz.  $\text{HNO}_3$  (Schiff l. c.; vergl. auch Hintz l. c.). Ueber verschiedene ältere Methoden der Darstellung vergl. Elliot und Storer l. c. und Hintz l. c., nach welchem es am reinsten durch Erhitzen des mittelst NO (s. o.) erhaltenen hydratischen Körpers auf  $250^\circ$  erhalten wird. Tiefschwarzes Pulver, sehr hygroskopisch, wenig reaktiv gegen Cl und HCl. Das durch Erhitzen von Hydroxyd erhaltene  $\text{CrO}_2$  ist ein braunes bis schwarzes, amorphes Pulver, welches nach Siewert, der es nicht als konstante Verbindung auffasst, noch immer  $\text{H}_2\text{O}$  enthält. Das auf nassem Wege dargestellte ist ein brauner, amorpher Niederschlag, der durch Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  zerlegt wird (vergl. u. A. Krüger l. c.; Elliot und Storer l. c.; Schiff l. c.). Lässt sich mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. waschen und enthält, bei  $100^\circ$  getrocknet,  $2\text{H}_2\text{O}$  (Vogel l. c.) Godefroy (Bl. [2] 40. 167) erhielt durch Erhitzen von  $8\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  mit 7 Alk., 8 J und  $35\text{H}_2\text{O}$  nach Auskochen des Niederschlags mit  $\text{H}_2\text{O}$  kleine, glänzende Kryst. von  $\text{Cr}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

[Bei Einwirkung von NO auf eine Lsg. von  $K_2Cr_2O_7$  in rauchender  $HNO_3$  erhielt Tommasi (Bl. [2] 17. 397)  $K_2Cr_3O_{13} \cdot H_2O$  (Dichromate kalichromique) als amorphes Pulver vom SG. 2,28. Unlös. in  $H_2O$ , Alk. oder Essigsäure, wlös. in kalter HCl oder  $H_2SO_4$ .]

$Cr_5O_{12} = Cr_2O_3 \cdot 3CrO_3$  entsteht nach Traube (A. 66. 108) durch Erhitzen von  $CrO_3$  auf über  $250^\circ$  als schwarze, amorphe Masse, die durch Kochen mit  $H_2O$  allmählich in eine lösl. Modifikation verwandelt wird (vergl. auch Hintz, A. 169. 369).

$Cr_6O_{15} = Cr_2O_3 \cdot 4CrO_3$  entsteht nach Maus (l. c.) durch Abdampfen kaltges. Lsgn. von Chromhydroxyd in  $CrO_3$ ; braunes Harz, lösl. in  $H_2O$  und Alk. (vergl. Löwel, Elliot und Storer); auch Braun (J. pr. 90. 356) erhielt  $Cr_6O_{15} \cdot 12H_2O$  aus  $K_2Cr_2O_7$  und  $K_3Fe(CN)_6$ .

### Chromtrioxyd.

#### Chromsäureanhydrid, Chromsäure.

$CrO_3$ ; MG. 100,33; 100 Thle. enthalten 52,06 Cr und 47,94 O.

**Bildung und Darstellung.** Entsteht aus  $Cr_2O_3$  durch Ozon (Mailfert, C. r. 94. 863). — Man mischt eine Lsg. von 1 Thl.  $K_2Cr_2O_7$  in 10 Thle.  $H_2O$  mit 5 Thln.  $H_2SO_4$ , saugt nach 24 Stunden auf Bimssteinplatten mit der Wasserluftpumpe ab und wäscht mit reiner  $HNO_3$  (Bunsen, A. 148. 290). — Man versetzt heissges. Lsg. von  $K_2Cr_2O_7$  mit so viel  $H_2SO_4$ , als zur Bildung von  $KHSO_4$  ausreicht, lässt dieses auskrystallisieren und scheidet  $CrO_3$  durch mehr  $H_2SO_4$  ab. Man berücksichtigt, dass  $CrO_3$  in  $H_2SO_4 + H_2O$  am unlöslichsten ist (Bollev. A. 56. 113). Käufliche  $CrO_3$  enthält oft viel  $H_2SO_4$ , sie kann durch Umkrystallisieren aus  $H_2O$ , auch durch vorsichtigen Zusatz von  $BaCrO_4$  (Warrington, J. pr. 27. 252) gereinigt werden. Auch durch vorsichtiges Erhitzen in einer Platinschale. Dabei scheidet sich die geschmolzene  $CrO_3$  als zähe Flüss. unter der wässrigen,  $H_2SO_4$  und  $K_2SO_4$  haltenden Schicht ab und kann durch Erstarren und Abgiessen getrennt werden (Schafarik, A. W. 47. 254; auch Moissan, A. ch. [6] 5. 568). Ueber Darstellung aus  $K_2Cr_2O_7$  und  $H_2SO_4$  vergl. noch Fritsche (Akad. Petersb. 1839. Nr. 131), Traube (A. 66. 165), Zettnow (P. A. 143. 468), Ficinus (Ch. C. 1873. 737). Fitz-Gerald und Molloy (B. 8. 177) entfernen  $K_2SO_4$  nach Zusatz von  $Al_2SO_4$  als Alaun. — Man zerlegt  $K_2Cr_2O_7$  mit  $H_2SiF_6$  (Maus);  $BaCrO_4$  durch  $HNO_3$  (Siewert, J. 1862. 146; Duvillier, C. r. 75. 711) oder  $H_2SO_4$  (Meissner; Kuhlmann, A. ch. [3] 54. 400);  $PbCrO_4$  durch  $H_2SO_4$  (Schrötter, A. 48. 225);  $Ag_2CrO_4$  durch genau hinreichende Menge HCl (Thomsen, P. A. 140. 513). — Man dest.  $PbCrO_4$  mit  $CaF_2$  und konz.  $H_2SO_4$ , leitet die sich entwickelnden Dämpfe (vergl. bei  $CrO_2F_2$ ) in  $H_2O$  und entfernt  $H_2O$  und HF durch Abdampfen (Unverdorben, N. Trommsd. 9. 26). Für die Bildungswärme einer wässrigen Lsg. von  $2CrO_3$  aus Chromhydroxyd ergibt sich nach Thomsen (Thermochem. Unters. II. 460) +18913 cal. (abgeleitet durch Reduktion sehr verd. Lsg. mit  $SnCl_2$ ), abweichend hievon fand Berthelot (A. ch. [6] 1. 109) dieselbe zu 10600 cal. (5,3 Cal.).

**Eigenschaften.** Karmoisin- oder braunrothe Nadeln. Rhombisch (Nordenskjöld, P. A. 114. 612). SG. 2,737 (Bödeker), 2,775 bis 2,787 bei 17,5° (Zettnow, P. A. 143. 474); der geschmolzenen und wieder erstarrten: 2,819 bei 20° (Schafarik, J. pr. 90. 15); 2,800 bis 2,804 (Zettnow l. c.). Schmilzt unter vorübergehender Schwarzfärbung bei 180 bis 190° (Traube), bei ca. 170° (Moissan), erstarrt bei 170° unter T.-Erhöhung auf 192 bis 193° unter Volumverminderung (Zettnow). Bei höherer T. etwas flüchtig, schliesslich in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und O zerfallend (Berzelius, Schafarik).

Zerfliesslich und sehr lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (vergl. bei  $\text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Die Lsg. schmeckt sehr sauer und herb, aber nicht metallisch, auf der Haut entsteht ein gelber Fleck, Seide und Wolle wird bleibend gefärbt, Baumwolle nicht (Jacquelin, C. r. 79. 523).

Lösungswärme von  $\text{CrO}_3$  in 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  580 cal., weitere Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  geben noch 340, 260, 135, 171, 80, 35 cal.;  $\text{H}_2\text{CrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  mit 25  $\text{H}_2\text{O}$ : 500 cal.;  $\text{H}_2\text{CrO}_4 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  mit 25  $\text{H}_2\text{O}$ : 210 cal. (Morges, C. r. 86. 1443). Sabatier (C. r. 103. 267) fand in franz. Einh. für  $\text{CrO}_3$  in 409 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ : +0,95 und die Neutralisationswärme mit 1 KOH = +13,5, mit 2 KOH = 25,4, für  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NH}_3$ : +10,6 Cal. Nach Thomsen (Thermochem. Unters. 1. 255) werden bei Neutralisation von  $\text{CrO}_3 \cdot (400\text{H}_2\text{O})$  mit NaOH (200  $\text{H}_2\text{O}$ ) nach den Verhältnissen 1:1, 1:2, 1:4 13134, 24720, 25164 cal. frei, woraus sich die Bibasicität der Chromsäure ergibt. Berthelot (A. ch. [6] 1. 95) fand für die Verbindungswärmen von  $\text{CrO}_3 + \text{K}_2\text{O}$  (im festen Zustande gedacht und in franz. Einh.) +47,8; für  $2\text{CrO}_3 + \text{K}_2\text{O}$ : +53,4 Cal.; für  $\text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{KOH}$ : +29,5 Cal.; für  $2\text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{KOH}$ : +37,3 Cal., also immer weniger Wärmeentwicklung als bei Bildung entsprechender Sulfate. Ferner ergeben die gefundenen thermischen Daten über die Einwirkung von Säuren auf  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , dass dieses durch HCl,  $\text{HNO}_3$ , Essigsäure fast vollständig und durch  $\text{CO}_2$  theilweise in Bichromat umgewandelt wird. Ueber letztere Erscheinung vergl. noch Sabatier (C. r. 103. 138), Settegast (P. A. [2] 7. 242) und bei  $\text{BaCrO}_4$ .

SG. einer bei gewöhnlicher T. ges. Lsg. von  $\text{CrO}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$  mit 62,25 %  $\text{CrO}_3$  = 1,7023. SG. n%haltender Lsgn. bei t° (Zettnow, P. A. 143. 474):

n	SG.	t	n	SG.	t
37,80	1,34414	22	19,33	1,15690	19,0
	1,34480	19,2	12,34	1,09570	19,5
32,59	1,22384	9,7	8,79	1,0694	14,2
	1,22160	15,2		1,0679	18,6
	1,21914	18,6	8,25	1,0606	16,2
	1,20940	35,0		1,0600	17,0
31,83	1,20714	12,0			
	1,20264	20,1			
	1,20269	20,9			

Spez. Wärme von Lsgn.: Marignac, A. ch. [5] 8. 410.

Nach Leitungswiderstand und Gefrierpunktsbestimmungen an  $\text{CrO}_3$ -Lsgn. ist in diesen  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  anzunehmen (Ostwald, O. 2. 78, vergl. Field, Ch. N. 65. 135).

Löst sich unverändert in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , am wenigsten in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von 66% (Schrötter l. c.), von 84,5% (Bolley l. c.) Unverändert lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem Ae. (Schafarik l. c.). Wirkt, wenn rein, in konz. Lsg. nur langsam auf Alk. ein, doch erfolgt durch einen Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sofortige und völlige Reduktion (Gawalowski, Fr. 1878. 179). Leitet die Elektrizität (Bleekrode, P. A. [2] 3. 162) nicht, wenn vollkommen rein (Hittdorf, P. A. [2] 4. 374), wässrige Lsg. gibt bei der Elektrolyse O, H und Chromchromat (Morges, C. r. 87. 15).

$\text{CrO}_3$  wird reduziert: durch H nur energisch in konz. Lsg. (Ludwig, A. 162. 47); durch J (vergl. Walz, Ch. N. 26. 245); durch HCl, HBr, HJ beim Kochen in wässriger Lsg.; durch  $\text{H}_2\text{S}$  beim Erhitzen unter lebhaftem Erglühen (Harten, A. 37. 350); durch  $\text{SO}_2$  erst bei  $180^\circ$  und dann nur langsam (Traube, A. 66. 103); durch konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei längerem Erhitzen; durch P, auch amorphes, beim Erhitzen mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $200^\circ$  (Oppenheim, Bl. [2] 1. 165); durch  $\text{As}_2\text{O}_3$ , Ferro-, Stannosalze, Hg etc. und durch organische Substanzen (Papier), besonders bei Gegenwart von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder im Lichte. Mit KJ scheidet es im Gegensatz zu  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  schnell J ab (Donath, Fr. 18. 78; vergl. Richter, Fr. 21. 368; Mohr, Fr. 11. 278). Durch Einwirkung von gasförmigem HCl auf  $\text{CrO}_3$  entsteht  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ; HBr und HJ geben keine analogen Körper. O oder Ozon sind ohne Wirkung. S verbrennt mit  $\text{CrO}_3$  unter starker Lichterscheinung, P unter Explosion, ebenso Na (Moissan, C. r. 98. 1581; A. ch. [6] 5. 568).  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  entsteht auch durch  $\text{PCl}_3$  oder  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  neben  $\text{POCl}_3$  oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Anwendung.  $\text{CrO}_3$  dient als Oxydationsmittel, besonders kräftig wirkt ein Gemisch von  $\text{CrO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Lsgn. von  $\text{CrO}_3$  oder von Alkalichromaten und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dienen als erregende Flüss. in galvanischen Elementen.

**Chromsäure**,  $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CrO}_4$ . Man erh.  $\text{CrO}_3$  längere Zeit mit zur Lsg. unzureichender Menge  $\text{H}_2\text{O}$ , dekantiert und lässt erkalten. Kleine, rosenrothe Kryst. Beständig über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , zerfällt beim Erhitzen in  $\text{CrO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (Moissan l. c.). Field (Ch. N. 65. 152) vermochte im Gegensatze zu Moissan durch Abkühlen einer gesättigten Lsg. von  $\text{CrO}_3$  keine Kryst. von  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  zu erhalten. Auf Grund physikalischer Erscheinungen nimmt Ostwald (O. 2. 78) in wässrigen Lsgn. von  $\text{CrO}_3$  die Säure  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  an.

**Chromate** können gewonnen werden durch Glühen von Chromiten mit O oder irgend einer Cr-Verbindung mit  $\text{KNO}_3$  und  $\text{KClO}_3$ ; nach Schultze (J. pr. [2] 21. 430) auch aus NaCl und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bei O-Zutritt. Durch Oxydation von Chromsalzen in alkalischer Lsg. mittelst  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Cl. Br. J, Chlorkalk,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ , HgO, CuO. In saurer Lsg. oxydiren  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ , auch (Holzmann, J. pr. 75. 340) Chromnitrat. Vergl. bezüglich Darstellung von Chromaten oben bei  $\text{CrO}_3$ ; ferner: Feyerabend (W. 1878. 525), Heinzemann (D. 233. 165), Fitz-Gerald (W. 1887. 591), Jean (D. 192. 52), Upmann (W. 1879. 488), Wagner (D. 227. 368), Römer (E. P. 1885), Chrystal (D. P. 1885), Rowell (D. P. 1884), Mc. Culloch und Donald (B. 11. 1183), Drummond und Donald (B. 11. 1387), Gormann (B. 11. 1701), Pitt (B. 18. 307), Donald (ibid.), Polter und Higgin (ibid.), Gormann (ibid.), Gilchrist Thomas (B. 18. 308).



Viele Chromate sind isomorph mit Sulfaten und können mit diesen zusammen kryst. Sie sind im Allgemeinen gelb, Polychromate roth gefärbt, viele werden beim Erhitzen dunkler (Houston, Ch. N. 24. 177, 188). Dampftensionen von Chromatlsgn.: Tammann (Z. phys. Ch. 2. 42; P. A. [2] 24. 523). Löslichkeit einiger Chromate in geschmolzenem  $\text{NaNO}_3$ : Guthrie (Soc. 47. 94).

Elektrisches Leitungsvermögen: Walden (Z. phys. Ch. 1. 529; 2. 49); Lenz (P. A. [2] Bbl. 2. 710; 7. 399); Bauty (C. r. 98. 140); Spez. Wärme von Chromatlsgn.  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ : Marignac (A. ch. 51. 8. 410). Elektrolyse von Chromaten: Buff (A. 101. 1); Morges (C. r. 87. 15).

Optische Eigenschaften von Chromaten: Gladstone (Phil. Mag. [4] 36. 311); Fouqué (C. r. 64. 121 etc.; J. 1867. 98). Zähigkeit von Chromatlsgn.: Slotte (P. A. 14. 13). Volumkonstitution der Chromate: Schröder (J. pr. [2] 19. 267; 22. 432). Faraday (P. A. 70. 33) fand  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und eine reduzierte Lsg. von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  stark magnetisch,  $\text{PbCrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  und eine Lsg. von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  diamagnetisch, festes  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  sehr schwach magnetisch.

Chromate sind, wenn rein, nicht lichtempfindlich. Bei Gegenwart von organischen Substanzen (Gummi, Zucker, Leim, Papier etc.) tritt Reduktion (Ponton, 1839) in Chromchromat und schliesslich in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ein. Hierbei zeigen sich Dichromate um sehr vieles lichtempfindlicher als Chromate, nur Ammoniumchromat ist ebenso empfindlich wie jene. Vergl. hierüber Eder (J. pr. [2] 19. 294 und „Die chemischen Wirkungen des Lichtes“, Halle 1891).

Beim Glühen bleiben Chromate unverändert, Polychromate geben  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und Chromate. In CO geglüht geben Chromate  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Hargreaves und Robinson, B. 5. 1065), ebenso mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Rose, A. B. 1848). Wässrige Chromatlsgn. werden in saurer Lsg. reduziert durch  $\text{H}_2\text{O}_2$ , P,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{SnCl}_2$  etc.

Durch Behandlung von Chromaten mit  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HJ}$ ,  $\text{HFl}$  entstehen Salze der Cl-, Br-, J-, Fl-Chromsäuren. Alle diese Säuren und Salze dissociiren sehr leicht. Aus nascirendem  $\text{HCl}$  oder  $\text{HFl}$  und  $\text{CrO}_3$  wird das wirkliche Chlorid, resp. Fluorid, von  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$  erhalten.

Die Chromate  $\overset{\text{I}}{\text{M}_2\text{CrO}_4}$  gehen bei Behandlung mit Säuren (auch durch Kochen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) in Dichromate  $\overset{\text{I}}{\text{M}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{MO}-\text{CrO}_2-\text{O}-\text{CrO}_2-\text{OM})}$  über, welche auch manchmal als Verbindungen von Chromaten mit  $\text{CrO}_3$  aufgefasst werden. Durch Behandlung der Dichromate mit  $\text{CrO}_3$  oder auch mit starker  $\text{HNO}_3$  werden Trichromate  $\overset{\text{I}}{\text{M}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}}$  und Tetrachromate  $\overset{\text{I}}{\text{M}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}}$  erhalten.

Chromate sind giftig; 9 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  dürfte annähernd letale Dosis sein (vergl. Lewin, Toxikologie). Ueber antiseptische Wirkung von  $\text{CrO}_3$  und Chromaten: Chamberland und Roux (C. r. 96. 1088); Miquel (J. 1884. 1525); Laujarrois (C. r. 84. 625).

Erkennung. Lösl. Chromate geben Niederschläge mit  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Charakteristische Farbenreaktionen: mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (siehe  $\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), mit Gujaktinktur intensive Blaufärbung (Schiff, A. 120. 208); mit Blauholzdekot: Schwarzfärbung (Wildenstein, Fr. 1. 328).

Chromate können neben Dichromaten erkannt werden durch  $\text{H}_2\text{O}_2$

(vergl. Ueberchromsäure und durch Kochen mit  $\text{MnSO}_4$ , welches nur mit ersterem einen kryst. schwarzbraunen Niederschlag gibt.

**Anwendung.** Alkalibichromate dienen mit Gelatine bei gewissen Lichtdruckverfahrensarten, Bleichromate für sich und mit anderen als Verdünnungsmittel oder nuancirende Pigmente zugesetzten Substanzen als Farbstoffe. Ferner werden Chromate als Bestandtheile von Zündmischungen, zum Gerben von Häuten, als Antiseptica und Conservierungsmittel, in der Mikroskopie gleichzeitig zum Härten der Präparate verwendet.

**Ueberchromsäure**  $[\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}] \text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  (Moissan, C. r. 97. 96),  $2\text{HCrO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  (Berthelot, C. r. 108. 25),  $\text{Cr}_2\text{O}_7 + x\text{H}_2\text{O}$  (Barreswil, A. ch. [3] 20. 364),  $\text{CrO}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$  (Fairley, Ch. N. 33. 237).

Fügt man  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu einer mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerten verd. Lsg. von  $\text{CrO}_3$  oder  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , so entsteht eine bald verschwindende blaue Färbung. Durch Ae. wird die blaue Substanz aufgenommen, diese Lsg. ist beständiger. Bei der freiwilligen Zersetzung in saurer Lsg. entsteht O und Chromisalz, so dass also durch das  $\text{H}_2\text{O}_2$  schliesslich Reduktion bewirkt wird; in alkalischer Lsg. bleiben Chromate durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  unverändert (Barreswil l. c.).

Das Maximum der Blaufärbung wird erreicht mit  $2\text{H}_2\text{O}_2$  für  $\text{CrO}_3$  (Martinon, Bl. [2] 45. 862). Aschoff (J. pr. 81. 401) gab die Gleichungen:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HCl} = 2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_7$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6\text{HCl} + 4\text{H}_2\text{O}_2 = \text{Cr}_2\text{Cl}_6 + 7\text{H}_2\text{O} + 8\text{O}$ . Nach Berthelot verläuft die Reaktion bei langsamem Eingiessen von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in verd. salzsaure Lsg. von  $\text{CrO}_3$  nach:  $2\text{CrO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{O}$  (beobachtet 6,2—6,6 O), bei umgekehrtem Operiren nach:  $2\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$  und  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_8 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{O}$ , vergl. I. S. 434).

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  zersetzt  $\text{H}_2\text{O}_2$ , schliesslich sich wieder regenerirend unter vorübergehender Bildung einer braunrothen Verbindung (von Chromchromat mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), die durch  $\text{NH}_3$  als sehr zersetzlicher Niederschlag abgeschieden werden kann. Vergl. hierüber und über thermische Verhältnisse C. r. 108. 24. 157. 477.

Die blaue ätherische Lsg. mit ganz verd. Kalilauge geschüttelt färbt diese braunroth; auch mit  $\text{CuCO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht eine bräunliche Lsg. (Martinon l. c.; vergl. auch Aschoff und Schönbein, J. pr. 80. 257). Aus  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  entsteht keine blaue Verbindung, erst wenn so viel Säure hinzugesetzt wird, dass alles  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  in  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  verwandelt ist. (Anw. zur Bestimmung von  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ : Mac Culloch, Ch. N. 55. 2.) Die Zersetzung von  $\text{CrO}_3$  durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  in saurer Lsg. wurde von Carnot (C. r. 107. 948, 997, 1150) zur Titration von  $\text{CrO}_3$  empfohlen.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  wird vorher durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{NH}_3$  in Chromat verwandelt. Vergl. ferner Baryumhyperchromat  $\text{BaCrO}_3$  S. 580.

## Chrom und Chlor.

### Chromchlortür.

$\text{CrCl}_2$ ; MG. 246,38 oder 123,19; 100 Thle. enthalten 42,37 Cr. 57,63 Cl.

**Bildung und Darstellung.** Durch Glühen von Cr in HCl-Gas (Ufer, A. 112. 302). Man reduziert  $\text{CrCl}_3$  bei unter Rothglut liegender

T. mit völlig O-freiem H (Moberg, J. pr. 29. 175; Pélilot, A. ch. [3] 12. 528); bei zu hoher T. entsteht auch Cr (Moberg, J. pr. 44. 322; Berzelius, Oefv. A. S. 1844. 204). Entsteht auch neben  $\text{CrCl}_3$  aus  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Kohle und Cl (Pélilot). Durch Erhitzen von  $\text{CrCl}_3$  in Salmiakdampf (Moissan, C. r. 92. 792). Auch durch Erhitzen von  $\text{H}_2\text{O}$ -haltigem  $\text{CrCl}_3$  im N-Strom (zur Darstellung nicht zu empfehlen; Recoura, A. ch. [6] 10. 15).

Eigenschaften: Weisse Pseudomorphosen nach  $\text{CrCl}_3$  oder seidenglänzende Nadeln. SG. 2,751 bei  $14^\circ$  (Grabfield, Am. J. 5. 240). Sehr schwer flüchtig. D. bei 1200 bis  $1300^\circ$  7,80, bei 1400 bis  $1500^\circ$  7,25, bei 1500 bis  $1600^\circ$  6,22 (Ber. für  $\text{CrCl}_2$  4,26) (Nilson und Pettersson, C. r. 107. 529). Lösungswärme + 9,3 Cal. (Recoura, A. ch. [6] 10. 1). Oxydirt sich kaum an trockener Luft, hygroskopisch. Löst sich in  $\text{H}_2\text{O}$  mit blauer Farbe, die Lsg. gibt an der Luft rasch grünes  $\text{CrOCl}_2$  und besitzt starkes Reduktionsvermögen (Fällung von  $\text{CuCl}$ ,  $\text{HgCl}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{WO}$  aus entsprechenden Salzlsgn.; Pélilot, vergl. auch Löwel, A. Ch. [3] 40. 45).

$\text{CrCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Man mischt 300 g Zn-Granalien mit 50 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und 300 g rauchender HCl in sehr geräumigem Kolben, wartet die heftige Reaktion ab, fällt bei O-Abschluss mit Natriumacetat, wäscht mit  $\text{CO}_2$  ges.  $\text{H}_2\text{O}$ , löst in HCl und leitet entweder vorsichtig — so lange ein blauer Niederschlag entsteht — HCl ein oder versetzt mit 1 bis 1,5 Vol. rauchender HCl und kühlt auf  $0^\circ$  ab. Man benutzt am besten weite Reagensröhren, dekantirt die Mutterlauge von den ausgefallenen blauen Krystallnadelchen, bringt einen Thonzylinder hinein, der die restirende Lauge aufsaugt und schmilzt zu (Recoura, A. ch. [6] 10. 1). — Moissan (A. [5] 25. 401) erhielt durch Abkühlen einer mit Zn reduzierten sauren Lsg. von  $\text{CrCl}_3$  direkt Kryst. von  $\text{CrCl}_2$  mit  $6\text{H}_2\text{O}$ , die sich an der Luft sofort oxydiren und unter Erhitzung zu grüner Lsg. zerfließen.

Recoura fand die Erwärmung des Salzes an der Luft so stark, dass es nicht mehr berührt werden konnte. Er gibt folgende thermische Daten: Lösungswärme + 1,0 Cal.;  $\text{Cr}_2\text{Cl}_2$  (fest) + Cl Gas + 39,4 Cal.;  $\text{Cr}_2\text{Cl}_2$  (gelöst) + Cl Gas + 56,7 Cal.;  $\text{Cr}_2\text{Cl}_2$  (gelöst) + O Gas + 50,4 Cal.

Ueber Anwendung als Absorptionsmittel und als Indikator für O (es wirkt auf  $\text{H}_2\text{S}$  nicht ein, kann daher auch zur Reinigung dieses Gases benutzt werden) vergl. v. d. Pfordten (A. 228. 112).

$3\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{HCl} + 13\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus konz. Lsg. von  $\text{CrCl}_2$  durch Einleiten von HCl-Gas. Zersetzt sich über  $+20^\circ$  (Recoura, C. r. 100. 1227).

Nach Prudhomme (Ch. C. 1890. 1. 668) tritt auch das Chromchlorür wie das Chromchlorid in zwei Modifikationen auf. Blaue Lsgn. von Chlorür entstehen durch Reduktion von grünen oder violetten Chloridlsgn. mit Zn und HCl in der Kälte und werden durch Erhitzen grün. Bei  $100^\circ$  reduzierte Lsgn. sind grün und gehen beim Stehen in die blaue Modifikation über.

### Chromchlorid.

$\text{CrCl}_3$ ; MG. 158,56; 100 Thle. enthalten 32,89 Cr und 67,11 Cl.

**Bildung und Darstellung.** Man erhitzt vorher ausgeglühte, aus  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Kohle und Stärkekleister geformte Stangen in einem mit eingekittetem Porzellanrohr versehenem Tiegel im ClsStrom, fängt das Sublimat in einem übergestülpten weiten Tiegel auf, und wäscht letzteres zur Entfernung von Al mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Wöhler, A. 111. 233). Zur Vermeidung von Verunreinigung mit Al und Si verwendet man ein gut glasiertes Porzellanrohr (Ufer, A. 112. 284). — Cr verglimmt in Cl beim Erhitzen (Wöhler). Man erh. Ferrochrom in Cl und reinigt durch Sublimation (Vosmaer, Fr. 28. 324). — Durch Erhitzen von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Demarcay, C. r. 104. 111) oder  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  (Quantin, C. r. 104. 123) in Chlorkohlenstoff. — Man erh. Chromsulfid anhaltend in einem Strome von trockenem Cl (Berzelius, Fellenberg, P. A. 50. 79; Brunner, D. 159. 356) oder leitet mit  $\text{CS}_2$  beladenen HCl über glühendes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Curie, Ch. N. 28. 307). — Man dampft wässrige Chloridlsg. zur Trockne und sublimiert aus einer Retorte (Berzelius), oder zur Erzielung einer etwas besseren Ausbeute, bei Weissglut (Gauthier und Claubry, A. ch. 45. 110) oder in einem Strome von luftfreiem Cl (sonst erfolgt unter Feuererscheinung Bildung von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) (Rose).

**Eigenschaften.** Pfirsichblütenfarbige, glänzende, glimmerartige Blättchen. SG. 2,757 bei  $15^\circ$  (Grabfield, Am. J. 5. 240), spez. Wärme 0,143 (Kopp, A. Suppl. 3. 294). Ueber thermische Daten vergl. bei  $\text{CrCl}_2$  und  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Sublimiert bei Glühhitze. Die D. bei 1200 bis  $1300^\circ$  entspricht der für  $\text{CrCl}_3$  berechneten (Nilson und Pettersson, C. r. 107. 529). Unlös. in kaltem oder kochendem reinem  $\text{H}_2\text{O}$ , doch erfolgt nach Pelouze und Moissan (C. r. 92. 1051) Lsg. beim Erhitzen auf  $180^\circ$ . Enthält das  $\text{H}_2\text{O}$  auch nur  $\frac{1}{400000}$  des Chlorids an Chromchlorür, so erfolgt schon in der Kälte leicht und unter Wärmeentwicklung vollständige Lsg. (Péligot, A. ch. [3] 12. 533; 14. 240). Ähnlich wie  $\text{CrCl}_3$  wirken auch andere Reduktionsmittel, z. B.  $\text{SnCl}_2$  (Pelouze, A. ch. [3] 14. 251), auch  $\text{CrBr}_3$  und  $\text{CrJ}_3$  (Moissan). Die Ursache dieses Verhaltens wurde von Péligot in einer Kontaktwirkung, von Barreswill (J. Pharm. [3] 4. 433) in der vorübergehenden Bildung eines Doppelsalzes von  $\text{CrCl}_2$  und  $\text{CrCl}_3$  gesucht. Löwel (J. Pharm. [3] 4. 424) nahm an, dass  $\text{CrCl}_2$  dem festen  $\text{CrCl}_3$  ein At. Cl zu entziehen vermöge, wobei aus letzterem wieder neues  $\text{CrCl}_2$  entsteht. Diese Ansicht wurde von Recoura (C. r. 102. 923) durch Bestimmung der grossen Energie, mit welcher sich  $\text{CrCl}_2$  und Cl zu gelöstem  $\text{CrCl}_3$  vereinen, gestützt. Legt man  $\text{CrCl}_3$  auf Stanniol, so zerfließt es mit grüner Farbe. Ganz unlös. in Säuren, auch konz. kochender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Péligot), auch unlös. in verd. Alkalien, konz. zersetzen es in der Hitze (Rose). Natriumamalgam und  $\text{H}_2\text{O}$  geben erst eine grüne Lsg., dann Chromamalgam (Bunge, Ch. C. 1865. 258). Nach Pelouze (l. c.) wird  $\text{CrCl}_3$  auch von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  allmählich beim Kochen gelöst.

$\text{CrCl}_3$  gibt beim Glühen in H:  $\text{CrCl}_2$  oder Cr; in  $\text{H}_2\text{S}$ : CrS; in  $\text{NH}_3$ :  $\text{NCr}$ ; in  $\text{PH}_3$ : CrP; mit  $\text{CrO}_2$ :  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ; mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{KCrO}_4\text{Cl}$ ; beim Glühen mit KCl und Zn: Cr; mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

**Wasserhaltige Chloride.** Durch Umsetzung von blauem Chromisulfat und  $\text{BaCl}_2$  erhält man eine violette Lsg., aus der durch  $\text{AgNO}_3$  alles Cl gefällt wird (Löwel, A. ch. [3] 14. 246), nicht so aus der durch Lösen von  $\text{CrCl}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$  und wenig  $\text{CrCl}_2$  erhaltenen grünen Lsg., aus der nur zwei Drittel des Cl als  $\text{AgCl}$  ausfallen. Durch Kochen kann jedoch alles Cl abgeschieden werden (Péligot, A. ch. [3] 14. 239). Chromchloridlsg. scheidet beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren völlig amorphes Oxyd ab (Sénarmont, C. r. 32. 762). Durch Zn oder Zn und HCl entsteht Chlorür, Fe reduziert nicht. Sn löst sich unter H-Entwicklung, beim Abkühlen scheidet sich Sn in feinen Blättern wieder ab (Löwel, A. ch. [3] 40. 43).

$\text{CrCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O} (6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})$ . Durch Verdunsten einer Lsg. von  $\text{CrCl}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$  oder der violetten, aus violettem Sulfat und  $\text{BaCl}_2$  erhaltenen Lsg. über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Péligot, A. ch. [3] 12. 537; auch Moberg) und durch Einwirkung von Cl auf Alk. mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , Dest. und Erstarren der sich abscheidenden unteren Schicht (Godefroy, C. r. 100. 105) wurden grüne Kryst. mit  $6\text{H}_2\text{O}$  erhalten. Péligot gab ihnen nach dem Verhalten gegen  $\text{AgNO}_3$  die Formel:  $\text{CrOCl} \cdot 2\text{HCl} + 5\text{H}_2\text{O}$ . Godefroy fand, dass ihre Lsg. bei etwa  $70^\circ$  blauviolett wird, jedoch grün bleibt, wenn 2,5% des  $\text{H}_2\text{O}$  an HCl zugegen sind. Bei anhaltendem Trocknen im Vakuum bleibt ein Salz mit  $3\text{H}_2\text{O}$  (Péligot),  $4\text{H}_2\text{O}$  (Godefroy), bei Trocknen bei  $100^\circ$  ein Salz mit  $4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (Moberg).

Recoura (C. r. 102. 515, 548, 865, 921; A. ch. [6] 10. 21) erhielt zwei kryst. Salze mit  $6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Cr}_2\text{Cl}_6 + 13\text{H}_2\text{O}$ , nach Marchetti, (Rendic. Acad. Linc. [5] 1. 215)  $\text{Cr}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$ ). Durch Kochen von  $\text{CrO}_3$  mit konz. HCl unter Rückflusskühlung und Erstarrenlassen in dünner Schicht erhält man rohes Chlorid. Sättigt man eine konz. Lsg. bei  $100^\circ$  mit HCl-Gas, so erhält man Krystalle des „grünen“ Salzes. Erh. man eine wässrige Lsg. des grünen Salzes, kühlt auf  $0^\circ$  ab und leitet dann HCl ein, so erhält man „graublaues“ Salz. 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen 130 Thle. des grünen Salzes. Die Lsg. lässt nur grünes Licht durch, nach mehrtägigem Stehen (der verd. Lsg.) aber auch rothes und enthält dann graublaues Salz. Momentan wird dieselbe Veränderung durch Ausfällen mit NaOH und Wiederauflösen in HCl bewirkt. Im festen Zustande oder in sehr konz. Lsg. ist umgekehrt das grüne Salz beständiger. Bei der Umwandlung von gelöstem. grünem Salz in graublaues werden 9,4 Cal. frei, von festem graublauem in festes grünes Salz  $-2,66$  Cal. Lösungswärme von grünem Salz  $-0,04$  Cal., von graublauem  $+12,02$  Cal.

Durch Auflösen von violettem, anhydrichem  $\text{CrCl}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$  (das mit einer Spur  $\text{CrCl}_2$  versetzt ist) erhält man unter Freiwerden von 35,9 Cal. eine Lsg. von grün kryst. Salz, das aber schon etwas graublaues enthält, ebenso durch Oxydation resp. Chlorirung von  $\text{CrCl}_2$ . Erh. man eine sehr verd. Lsg. von einem der kryst. Chloride, so wird sie dichroïtisch, beim Erkalten wird sie rasch wieder blauviolett. Recoura erblickt in dieser durch Hitze veränderten, sehr verd. Lsg. und in der Lsg. eines aus grünem Chromisulfat gefällten Hydroxyds in HCl das Analogon der anderen grünen Cr-Salze; diese Lsg. wandelt sich ebenso rasch wie das grüne Nitrat in violettes Salz um. Die beschriebenen kryst. Salze  $\text{Cr}_2\text{Cl}_6 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  entsprechen beide den gewöhnlichen violetten Cr-Salzen, da sie beide dasselbe Hydroxyd wie diese geben.

Durch NaOH wird aus gelöstem kryst. grünem Salz Hydroxyd unter Freiwerden von 31,5 Cal., aus graublauem unter Freiwerden von 22,2 Cal. gefällt. Dieses Hydroxyd löst sich wie jenes aus violetten Chromisalzen gefällte in 3 Äeq. HCl unter Freiwerden von 20,7 Cal. (vergl. noch bei  $\text{CrCl}_2$  und Chromhydroxyd). Vergleichende Untersuchung des kryoskopischen Verhaltens beider Chloride Recouras bei Marchetti (Rendic. Acad. Linc. [5] 1. 215).

$\text{CrCl}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ . Durch Auflösen von  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  und Kryst. bei sehr niedriger T. Triklone Nadeln (gem.), schmilzt bei +6 bis 7° (Godefroy l. c.).

Ueber eine unbeständige HCl-Verbindung von  $\text{CrCl}_3$  vergl. Recoura (C. r. 102. 922). Eine Lsg. von  $\text{CrCl}_3$  in HCl ist nach Liebert (1889 DRP.) eine sehr kräftige Erregungsflüss. für galvanische Elemente.

**Chromoxychloride** vergl. Schiff (A. 124. 171). Durch Erhitzen von  $\text{H}_2\text{O}$ -haltigem  $\text{CrCl}_3$  oder Sättigen mit Chromhydroxyd entstehen grüne, amorphe Massen, welche Schiff in folgender Weise ordnet:

$\text{Cr}_2\text{Cl}_5\text{OH} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Moberg's } 8\text{CrCl}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Erhitzen von  $\text{CrCl}_3$  auf 120°.

$\text{Cr}_2\text{Cl}_4(\text{OH})_2$  entsteht bei 200°.

[ $\text{Cr}_2\text{Cl}_5 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  (?) nach Katschinsky (Zeitschr. f. Chemie. 1866. 127) aus  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und HCl neben KCl.]

$\text{Cr}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_4$  entsteht aus  $\text{CrCl}_3$  und Chromhydroxyd (Schiff) oder aus Sulfat mit Barytwasser (Péligot). Langsam in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl.

$\text{Cr}_2\text{Cl}(\text{OH})_5$  in mit KOH versetzter  $\text{CrCl}_3$ -Lsg. anzunehmen (Schiff, Ordway).

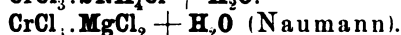
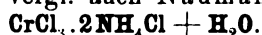
$\text{CrCl}_3 + \text{PCl}_3$  entsteht beim Erhitzen von  $\text{CrCl}_3$  oder  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  mit überschüssigem  $\text{PCl}_3$  im zugeschmolzenen Rohr und Entfernen des überschüssigen  $\text{PCl}_3$  durch Erwärmen auf 140°. Blau, kaum kryst. Gibt im H-Strome erw.  $\text{CrCl}_3$  (Cronander, Upsala Univ. Årsskr. 1873; vergl. Weber, P. A. 107. 386).

**Doppelsalze des  $\text{CrCl}_3$ .** Berzelius (Oefv. A. S. 1844. 206) erhielt durch Reduktion von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  mit HCl und Alk. und Trocknen bei 80 bis 100° rothvioletttes  $\text{CrCl}_3 \cdot \text{KCl}$ , welches nach Ausziehen mit Alk.  $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{KCl}$  zurücklässt. Na-Salze verhalten sich analog. Die gelbrothen Lsgn. werden alsbald grün. Nach Zettnow (P. A. 143. 477) lässt sich eine Lsg. von  $\text{CrCl}_3$  nach Zusatz von KCl unverändert abdampfen, der Rückstand auch längere Zeit ohne Zersetzung glühen. NaCl scheint nicht so zu wirken. Frémy (A. ch. [3] 12. 361) erhielt ein K-Doppelsalz durch Glühen von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  mit Kohle in Cl-Gas neben sublimirendem  $\text{CrCl}_3$ .

Nach Godefroy (C. r. 99. 141) bilden sich Doppelsalze aus den Komponenten nur bei Gegenwart von HCl mit wenigstens 32,5%. Naumann (A. 244. 329) erhielt Doppelsalze nach:  $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{MCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (M = K, Rb, NH<sub>4</sub>, Mg, Be, nicht Na, Li, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd) durch Kochen einer Lsg. von Chromchlorid in Alk. (von 97%) mit wenig MCl unter Einleiten von HCl. Dabei soll nicht mehr  $\text{H}_2\text{O}$  zugegen sein, als dem Krystallwasser entspricht, wesshalb die Operation unterbrochen wird, wenn eine abdest. Probe der Mutterlauge  $\text{CuSO}_4$  bläut.

$\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$  fällt beim Einleiten von Cl in ein Gemisch von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und Alk. und kryst. beim Erhitzen mit konz. HCl auf 120

bis 130° und langsamem Erkalten. Entsteht auch aus den Komponenten. Pfirsichblüthfarben, wird beim Erhitzen dunkler. HCl von weniger als 32,5% zersetzt das Salz allmählich, H<sub>2</sub>O sofort (Godefroy l. c.; vergl. auch Naumann l. c.).



Verhalten von CrCl<sub>3</sub> zu Eisenhydroxyd: Béchamp (A. ch. [3] 57. 311).

### Chromylchlorid.

#### Chromsäurechlorid.

CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; MG. 154,6; mit 33,62 Cr, 20,64 O, 45,74 Cl.

**Bildung und Darstellung.** Aus Chromaten durch NaCl und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach:  $3\text{K}_2\text{CrO}_4 + 6\text{NaCl} + 12\text{H}_2\text{SO}_4 = 6\text{KHSO}_4 + 6\text{NaHSO}_4 + 3\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Man schmilzt NaCl und K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> oder K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, zerschlägt in grosse Stücke und übergiesst in geräumiger Retorte mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Bei der stürmischen Reaktion dest. fast alles CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Wöhler, P. A. 33. 343). Das Destillat wird durch Fraktioniren von gelöstem Cl und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> befreit und in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt. — Man leitet HCl in CrO<sub>3</sub>, das in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst ist (Henry, B. 10. 2041) oder einfach auf CrO<sub>3</sub> (Heumann und Köchlin, B. 15. 1116), wobei etwas eines öligen, in H<sub>2</sub>O lösl. Nebenproduktes entsteht (Moissan, C. r. 98. 1582). — Man erh. ein Gemenge von violetterm CrCl<sub>3</sub> und CrO<sub>3</sub> oder von CrO<sub>3</sub> und FeCl<sub>3</sub> (Geuther, A. 106. 68, 239). — Entsteht auch bei Einwirkung von ClSO<sub>3</sub>H auf K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (Heumann und Köchlin l. c.), von PCl<sub>5</sub> auf CrO<sub>3</sub> oder K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Schiff, A. 106. 116) oder beim Glühen von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (siehe dieses) in Cl. Entsteht beim Erhitzen der Chlorochromate (Prätorius, A. 201. 41). — Durch Einwirkung von HCl auf Dichromate entstehen Chlorochromate MCrO<sub>2</sub>Cl, die auch als Verbindungen von M<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> mit CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgefasst wurden.

**Eigenschaften.** Blutrothe Flüss. SG. 1,913 bei 10° (Thomson, P. 31. 607), 1,71 bei 21° (Walter, A. ch. 66. 387), 1,961 bei 0° und 1,7578 beim Sied. (Thorpe, Soc. 37. 327). SG. des Dampfes 9,9 bei 143,7° (Walter). 5,69 bei 147° und 5,35 bei 127° (Dumas, A. ch. 68. 420), 5,39 bei 200° Carstanjen (ber. 5,48). Sied. 118° bei 760 mm (Walter), 115,9° (Thorpe), 117,2° bei 753 (Carstanjen, J. pr. [2] 2. 56). Der Dampf lässt nur rothes Licht unabsorbirt (Stoney und Reynold's, Phil. Mag. [4] 41. 291). Löst bedeutende Mengen von Cl. Löslichkeit und Tension: Roozeboom (R. 4. 379).

Reines CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zersetzt sich beim Aufbewahren in CrO<sub>2</sub> und Cl<sub>2</sub> (Étard, A. ch. [5] 22. 218), zersetzt sich nicht (Carstanjen), erh. man es jedoch im zugeschmolzenen Rohr auf 180 bis 190°, so entsteht Cl und Cr<sub>3</sub>O<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub> (Thorpe). Wird der Dampf mittelst H durch ein schwach glühendes Rohr geleitet, so entsteht magnetisches Chromchromat (Wöhler). Mit CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> beladener H brennt leuchtend und zeigt ein Bandenspectrum (Gottschalk und Drechsel, J. pr. 89. 473).

Lösungswärme (100 Gew.-Thle. H<sub>2</sub>O) bei 8° 16670 cal. (Ber-

thelot, C. r. 96. 399).  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{CrO}_3$  und  $\text{HCl}$  zersetzt, es wirkt auf viele oxydable Körper unter starker Erwärmung oder Feuererscheinung, so auf  $\text{S}$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{NH}_3$  (vergl. unter Anderem Thomson, P. A. 31. 607; Kemp, J. Pharm. 20. 413). Gibt mit  $\text{ClSO}_3\text{H}$  eine in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. Cr-Verbindung (Heumann und Köchlin l. c.).  $\text{PCl}_3$  gibt  $\text{CrCl}_3$  und  $\text{POCl}_3$  (Michaelis, J. 1871. 248).  $\text{PCl}_5$  wirkt nur träge (Schiff, A. 102. 111; vergl. auch die Verbindung  $\text{CrCl}_3 + \text{PCl}_3$ ). Einwirkung von  $\text{POCl}_3$ : Casselmann (A. 98. 213).  $3\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 8\text{NH}_3 = 6\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CrO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2$  (Rideal, Soc. 49. 367). Ueber Einwirkung von  $\text{NH}_3$  vergl. noch Heintze (J. pr. [2] 4. 220) und bei  $\text{CrN}$ .

$\text{Cr}_3\text{O}_6\text{Cl}_2$  (Basisches Chromchlorochromat?). Man erh.  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  im zugeschmolzenen Rohr auf  $180^\circ$  und dest. im  $\text{CO}_2$ -Strom bis  $120^\circ$  (Thorpe, Soc. [2] 8. 31) oder man löst J in  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  und entfernt  $\text{ClJ}$  durch Erhitzen (Mc. Jvor, Ch. N. 28. 138). Entsteht auch bei der Darstellung von  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  (Zettnow, P. A. 143. 328). Schwarz, amorph, hygroskopisch, die Lsg. riecht nach  $\text{Cl}$ . Durch  $\text{HgNO}_3$  wird nahe zwei Drittel des Cr als Chromat gefällt (Thorpe).

**Chromchlorat** entsteht in Lsg. aus  $\text{BaClO}_3$  und Chromalaun, die Lsg. ist violett, wird bei  $65^\circ$  grün, entwickelt beim Kochen  $\text{Cl}$ -Oxyde und scheidet  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ab (Prudhomme, Ch. C. 1890. 1. 668).

## Chrom und Brom.

### Chrombromür.

$\text{CrBr}_2$  MG. 211,52<sup>1)</sup>: 100 Thle. enthalten 24,58 Cr und 85,42 Br.

**Bildung und Darstellung.** Aus Cr- und Br-Dämpfen oder  $\text{HBr}$  bei hoher T. oder (Wöhler und Bauck, A. 111. 383) durch Reduktion von  $\text{CrBr}_3$  mit H. Eine Lsg. wird erhalten, indem man eine verd. Lsg. von  $\text{CrO}_3$  mit  $\text{HBr}$  kocht und mit Zn reduziert.

**Eigenschaften.** Weiss, kryst., schmeckt zusammenziehend, wird beim Erhitzen gelb. In  $\text{H}_2\text{O}$  mit blauer Farbe lösl. Verändert sich nicht an trockener Luft, oxydirt sich rasch an feuchter (Moissan, C. r. 92. 1051).

### Chrombromid.

$\text{CrBr}_3$  MG. 291,28<sup>1)</sup>: 100 Thle. enthalten 17,85 Cr und 82,15 Br.

**Bildung und Darstellung.** Glühendes Cr vereinigt sich mit Br unter Feuererscheinung (Berthémot, A. ch. 44. 383). — Aus  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Kohle und Br analog dem Chlorid (Wöhler und Bauck, A. 111. 383).

<sup>1)</sup> Minimum.



**Eigenschaften.** Dunkle, schwach dichroïtische (grün, roth) metallglänzende Schuppen. Sublimirbar. Unlös. in  $H_2O$ , doch lösl. bei Gegenwart von etwas Bromür mit grüner Farbe. Wird durch Alkali leichter zersetzt als das Chlorid. Gibt beim Glühen an der Luft Oxyd.

**Wasserhaltende Chrombromide**  $CrBr_3 + 6H_2O$ . „Grünes“ Salz, entsteht beim Abdampfen des stark sauren Reaktionsproduktes von überschüssiger  $HBr$  und  $CrO_3$ .

Sehr zerfliessliche, schön grüne Nadeln. Lösl. in etwa 2 Thln.  $H_2O$ . Lösungswärme = 0,68 Cal. Lösl. in Alk., unlös. in Aether. Die Lsg. ist grün, wird aber violett unter merklicher Erhöhung der T. Die Umwandlung vollzieht sich augenblicklich beim Kochen oder Ausfällen mit  $KOH$  und Wiederlösen in  $HBr$ . Trotz seiner Farbe gehört das Salz zur Reihe der violetten Salze, da es durch  $KOH$  das gleiche Hydroxyd wie jene gibt (Recoura, C. r. 110. 1029). Vergl. bei  $CrCl_3 \cdot 6\frac{1}{2}H_2O$ .

„Blaues“ Salz bildet sich in Lsg. aus grünem unter Freiwerden von 11,5 Cal. In Krystallen gleicher Zusammensetzung wie das „grüne“ Salz durch Einleiten von  $HBr$  in dessen blau gewordene Lsg. Hygroskopisch aber unlös. in Alk. Lösungswärme = + 14,35 Cal. Im trockenen Zustande auf  $100^\circ$  erh. verwandelt es sich unter Freiwerden von 2,17 Cal. in grünes Salz. Durch  $KOH$  entsteht das gleiche Hydroxyd wie aus grünem Salz (Recoura, C. r. 110. 1193).

$CrBr_3 + 8H_2O$  entsteht aus heisser konz. Lsg. von  $K_2Cr_3O_{10}$  oder  $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$  und  $HBr$  und Stehen bei  $0^\circ$ , nicht beim Eindampfen. Violette Kryst.. Kombinationen von Octaëdern und Würfeln. Löst sich mit grüner Farbe in  $H_2O$ . Wird bei  $110^\circ$   $H_2O$ -frei und gibt bei  $200^\circ$  ein Oxybromid (Varenne, C. r. 93. 727).

[Chromibromat] Versuch der Darstellung Rammelsberg (P. A. 55. 87).

## Chrom und Jod.

**Chromjodür**  $CrJ_2$ , analog  $CrBr_2$  (Moissan, A. ch. [5] 25. 409). (Chromjodid.)  $HJ$  löst 1,5 At. Chromhydroxyd (Ordway).

**Chromjodat** entsteht aus  $CrCl_3$  und  $NaJO_3$  als hellbraune Fällung (Berlin). Konz. Lsg. von  $CrO_3$  wird mit  $J$  schwarz und syrupartig, hinterlässt hygroskopischen, amorphen Rückstand, der nicht die  $CrO_3$ -Reaktionen zeigt und beim Erhitzen neben  $J$  und  $O$  auch eine flüchtige,  $J$  und  $Cr$  haltende Verbindung zu geben scheint. Bei Gegenwart von  $H_2SO_4$  entsteht  $HJO_3$  (Walz, Ch. N. 26. 245).

Nach Rose (P. A. 27. 575) gibt  $CrO_3$  mit  $KJ$  und  $H_2SO_4$  nur  $J$  (vergl. auch Giraud, Phil. Mag. J. 12. 322).

**Chromjodsäure**  $CrO_3 \cdot HJO_3 + 2H_2O$  kryst. aus gemischten Lsgn. von  $CrO_3$  und  $HJO_3$  (Berg, C. r. 104. 1514; Blomstrand, J. pr. [2] 40. 330). Es sind mehrere Salze dieser einbasischen Säure bekannt, sie werden durch  $H_2O$  in Jodate und  $CrO_3$  zerlegt. Salze der Chromjodsäure vergl. bei  $Cr$  und  $K$ . Ag auch Berg, C. r. 111. 42.

## Chrom und Fluor.

### Chromfluorid.

$\text{CrFl}_3$ ; MG. 109,18; 100 Thle. enthalten 47,63 Cr, 52,37 Fl.

Durch Erhitzen von trockenem, nicht geglühtem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mit überschüssiger  $\text{HFl}$ . Auch aus einem Gemenge von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaFl}_2$ , das in einem Kohlenrohr geglüht wird, durch welches  $\text{HCl}$  geleitet wird.

Dunkelgrün. Schmilzt bei hoher T. und sublimiert bei den höchst erreichbaren Tn. in Octaëdern (Deville, C. r. 43. 970).

$\text{CrFl}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus violetterm  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  und  $\text{NH}_4\text{Fl}$  unter Vermeidung von Erwärmung und Ueberschuss von  $\text{NH}_4\text{Fl}$ ; unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , unlösl. in Alk., löst sich in  $\text{HCl}$  mit violetter, in  $\text{KOH}$  mit grüner Farbe (Fabris, G. 20. 582).

Koepp u. Co. (Ch. C. 1888. 877, 1432) stellen ein grünes Fluorid  $\text{CrFl}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  für die Anwendung in Zeugdruck dar. Die Lsg. nimmt noch Chromhydroxyd auf, und die so erhaltene Lsg. scheidet beim Eindampfen wieder Hydroxyd ab.

$\text{CrFl}_3 \cdot 2\text{KFl} + \text{H}_2\text{O}$  entsteht bei Fällung einer Lsg. von Chromhydroxyd in  $\text{HFl}$  mit  $\text{KFl}$ . Grüner Niederschlag. fast unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. in  $\text{HCl}$  (Christensen, J. pr. [2] 35. 161).

$\text{CrFl}_3 \cdot 3\text{KFl}$  entsteht beim Schmelzen von Chromhydroxyd mit  $\text{HFl} \cdot \text{KFl}$  und Auslaugen mit  $\text{H}_2\text{O}$ . Grüne Kryst., fast unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Christensen).

$\text{CrFl}_3 \cdot 2\text{NaFl} + \text{H}_2\text{O}$ . Durch Fällung (Wagner, B. 19. 896).

$\text{CrFl}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{Fl} + \text{H}_2\text{O}$  entsteht aus  $\text{CrFl}_3$  durch Einleiten von  $\text{NH}_3$ , Ausschütteln mit Alk. und Umkryst. aus  $\text{FlH}$ . Smaragdgrüne Octaëder (Wagner l. c.).

$\text{CrFl}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{Fl}$  entsteht durch Fällung (Wagner), durch Lösen von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in  $\text{HFl}$ , Abdampfen und Versetzen mit Ueberschuss an  $\text{NH}_4\text{Fl}$  und Stehen oder Erwärmen. Schön grünes kryst. Pulver, Reguläroctaëder, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , unlösl. in  $\text{NH}_4\text{Fl}$  (Pettersson, J. pr. [2] 40. 52).

$\text{CrFl}_3 \cdot \text{CoFl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Schön grünes Krystallpulver, wahrscheinlich isomorph mit der analogen V-Verbindung (Pettersson l. c.).

$\text{CrFl}_3 \cdot \text{NiFl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Pettersson).

**Chromylfluorid**  $\text{CrO}_2\text{Fl}_2$ , wurde zuerst von Unverdorben (Tromsdorff, N. Journ. Pharm. 1824) durch Dest. von 4 Thln.  $\text{PbCrO}_4$ , 3  $\text{CaFl}_2$  und 5 Thln.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als ein Glas angreifendes Gas, von Dumas (A. ch. [2] 31. 435) als Flüss. erhalten. Rose (P. A. 27. 565) fand  $\text{CrFl}_{10}$ , Berzelius (Lehrbuch) macht auf die wahrscheinliche Beimischung von  $\text{HFl}$  aufmerksam. Fast allgemein wurde die Formel  $\text{CrFl}_6$  adoptirt. Olivieri (G. 16. 218) fand  $\text{Cr} : \text{Fl} = 1 : 2$ , woraus sich der Sauerstoffgehalt ergibt.

**Darstellung.** Man destillirt 60 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 30 g  $\text{CaFl}_2$  (vorher gut getrocknet) mit 100 Thln. rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus einer Platinretorte und kondensirt in einer Kältemischung (Olivieri l. c.).

Eigenschaften. Blutrothe Flüss. von hoher Dampftension. Bildet rothen Dampf. Gibt mit  $H_2O$  (schon mit feuchter Luft)  $CrO_3$  und  $HFl$ . — Ueber das Verhalten zu  $Na$ ,  $Zn$ ,  $C + SiO_2$  vergl. Evans (Z. für angew. Ch. 1891. 18).

Verbindungen von  $CrO_3Fl_2$  mit  $(NH_4)_2CrO_4$  vergl. bei Ammoniumfluorochromat S. 578.

## Chrom und Schwefel.

### Chromsulfür.

$CrS$ ; 100 Thle. enthalten 61,92 Cr und 38,08 S.

Entsteht beim Glühen von  $CrCl_2$  in  $H_2S$  oder bei lang anhaltendem Erhitzen von  $Cr_2S_3$  in  $H$  (Moissan, C. r. 90. 817). —  $CrCl_2$  gibt mit  $K_2S$  einen schwarzen Niederschlag (Moberg). Violettess Chromsulfat in  $H$  geglüht einen schwarzen, pyrophorischen Rückstand von  $CrS$  und  $Cr_2O_3$  (Traube, A. 66. 98).

Schwarzes Pulver, durch Säuren schwer angreifbar (Moissan l. c.).

**Chromsulfürsulfid**  $Cr_3S_4$  entsteht durch Erhitzen eines Gemisches von Chromhydroxyd mit  $S$  in einem Strome von  $H_2S$ .

Grauschwarzes Pulver, unlösl. in  $H_2O$ ,  $HCl$ , auch verd.  $H_2SO_4$ , lösl. in  $HNO_3$  ohne Abscheidung von  $S$  (Gröger, A. W. 81. 531).

### Chromsulfid.

$Cr_2S_3$ ; 100 Thle. enthalten 52,02 Cr und 47,98 S.

Entsteht durch Erhitzen von Chromhydroxyd mit  $S$  im Vakuum (Berzelius) oder von Chromchlorid mit  $S$  (Lanaïque). Die Reaktion vollzieht sich, aber nur langsam, schon bei  $440^\circ$  (Moissan, C. r. 90. 818). — Man leitet  $H_2S$  über glühendes  $CrCl_3$ , über weissglühendes  $Cr_2O_3$  oder erwärmtes  $CrO_3$  (Harten, A. 37. 349), über erhitztes, saures Chromisulfat (Traube, A. 66. 98), über Chromooxalat bei  $440^\circ$  (es entsteht aus diesem zunächst eine leicht angreifbare Modifikation von  $Cr_2O_3$  [Moissan, C. r. 90. 817; 92. 1051]). — Aus  $CS_2$  und sehr hoch erh. Cr neben Chromkohlenstoff (Gautier, Hallopeau, C. r. 108. 1111) oder weissglühendem  $Cr_2O_3$  (Rose) oder erh.  $K_2Cr_2O_7$  neben Kaliumpolysulfid (Müller, P. A. 127. 404). — Man erh.  $Cr_2O_3$  mit  $K_2S_5$  (Berzelius) oder mit  $K_2CO_3$  und  $S$  (Fellenberg, P. A. 50. 77) auf sehr hohe T. und extrahirt mit  $H_2O$ . Graue, grüne bis schwarze Krystallblättchen oder dunkelbraunes Pulver. SG. 3,77 (aus  $CrCl_3$  und  $H_2S$  [Schafarik, A. W. 47. 256]). Nur in  $HNO_3$  oder Königwasser lösl. Gibt beim Glühen etwas  $S$  ab, an der Luft entsteht  $Cr_2O_3$ , im Cl-Strom unter Erglühen  $CrCl_3$  (Moissan l. c.).

$Cr_2S_3$  gibt mit anderen Sulfiden Doppelsulfide, die den Chromiten des  $Cr_2O_3$  vergleichbar sind. (Siehe bei  $Na_2Cr_2S_4$  und bei Cr und Sn,

Zn, Cd, Pb, Cu, Ag, Mn, Fe, Co, Ni [Gröger, A. W. 81. 531; M. 2. 266]. Ueber das Verhalten von Chromatlsgn. zu  $\text{H}_2\text{S}$  und Schwefelammonium, wobei nach Berzelius (P. A. 8. 422) intermediär vielleicht Doppelsulfide entstehen und Phipson (Ch. N. 4. 125) ein Heptasulfid fand, vergleiche auch Bender (B. 1887. 726).

**Chromisulfit** entsteht beim Lösen von Chromhydroxyd in  $\text{SO}_2$  und Fällen mit Alk. Weisslichgrünes Pulver (Muspratt, A. 50. 259). Für technische Zwecke aus Chromalaun, kryst.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , wenig  $\text{H}_2\text{O}$  und Auskrystallisierenlassen der Sulfate (Manzoni, G. 14. 360).

$\text{Cr}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Kochen der Lsg. des neutralen Salzes als grünes Pulver (Danson, Soc. Qu. J. 2. 205). Beim Kochen der Lsg. von Hydrat in  $\text{SO}_2$  mit Alk. Weissgrünes Pulver (Röhrig, J. pr. [2] 37. 217).

$2\text{Cr}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot \text{K}_2(\text{SO}_3)_2 + x\text{H}_2\text{O}$ , aus Chromisalz und  $\text{K}_2\text{SO}_3$  als grüner, amorpher, zersetzlicher Niederschlag (Berglund, B. 7. 470).

**Chromidithionat**,  $\text{Cr}_2(\text{S}_2\text{O}_6)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ , aus überschüssiger Unterschwefelsäure und Chromhydroxyd durch Verdunsten; blauviolette, reguläre Octaëder, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. Die Lsg. wird bei  $70^\circ$  grün, beim Stehen wieder blauviolett (Krüss, A. 246. 189).

$3\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{S}_2\text{O}_5 + 24\text{H}_2\text{O}$  entsteht wie das vorige bei Ueberschuss von Chromhydroxyd: grün, amorph, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , unlösl. in Ae. Gibt mit  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$  neutrales Salz.

**Chromosulfat**  $\text{CrSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ; 100 Thle. enthalten 19,01 Cr, 35,03  $\text{SO}_4$  und 45,96  $\text{H}_2\text{O}$ . Cr löst sich unter H-Entwicklung in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Péligot, A. ch. [3] 12. 548). — Man löst feuchtes Chromoacetat (vergl. bei  $\text{CrCl}_2$ ) in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und trocknet die beim Erkalten sich ausscheidenden Kryst. in  $\text{CO}_2$ -Ätnosphäre. Blaue Kryst., isomorph mit  $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Van Bemmelen (R. 6. 202) beobachtete bei langer Aufbewahrung im zugeschmolzenen Rohre spontane Explosion des letzteren (H?). — Absorbirt lebhaft O an der Luft. Gibt mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Kryställchen von  $\text{CrSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , welche sich weniger an der Luft verändern.

$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CrSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , aus  $\text{CrCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und Alk. bei langem Stehen; rhombische Säulen, isomorph (?) mit  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Wird an der Luft bald grün (Péligot, A. ch. [3] 12. 546).

### Chromisulfat.

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ; 100 Thle. enthalten 26,57 Cr. 73,43  $\text{SO}_4$ .

[Ueber die Analogie mit den Doppelsalzen  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{M}_2(\text{SO}_4)_3$  und die Molekulargrösse vergl. Étaud (Bl. [2] 31. 200).]. Man trocknet  $\text{H}_2\text{O}$ -haltendes Salz erst im  $\text{CO}_2$ -Strome bei  $280^\circ$ , dann bei etwas höherer, aber unter Glühhitze liegender T. (Schrötter, P. A. 53. 520; Siewert, A. 126. 101). Wurde wohl manchmal mit  $2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (s. d.) verwechselt. Rosafarben, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Säuren. SG. 2,743, bei  $17,2^\circ$  (Faure und Valson, C. r. 77. 579) 3,012. Spez. W. 0,1718 (Nilson und Pettersson, B. 1880. 1459).

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$  (Siewert, A. 126. 87; Étard, van Cleeff — Schrötter fand  $15\text{H}_2\text{O}$ ) mit 21,26  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 33,52  $\text{SO}_4$  und 45,23  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Darstellung.** Man löst Chromhydroxyd in berechneter Menge warmer  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Nach mehrwöchentlichem Stehen erhält man eine grünblaue Krystallmasse, die mit  $\text{H}_2\text{O}$  eine blaue Lsg. gibt und durch Alk. gefällt wird. Durch Stehen einer mit wenig Alk. versetzten Lsg. in einem mit Blase überbundenen Gefässe in grossen Kryst. (Schrötter, P. A. 53. 513). — Man kocht 50 Thle. K-freies Hydroxyd mit 125 Thln.  $\text{HNO}_3$  und 125 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ , versetzt nach Erkalten mit 225 Thln. verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 2) und 1200 Thln. Alk. (Löwel, J. Pharm. [3] 4. 321), ebenso Baubigny (C. r. 98. 100), welcher durch Reduktion von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  oder von  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  mit Alk. gewonnenes Hydroxyd verwendet. — Man reduziert  $\text{CrO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch Zutropfen von Alk. oder durch Ae.-Dampf unter Vermeidung jedweder Erwärmung (Traube, A. 66. 168).

**Eigenschaften.** Reguläroctaëder. SG. 1,696 bei  $22^\circ$  (Schrötter), 1,867 (Faure und Valson, C. r. 77. 803). Verliert leicht  $\text{H}_2\text{O}$  bei allmählich bis  $100^\circ$  ansteigender T., nach langer Zeit 14 Mol. (vergl. Doyer van Cleeff, J. pr. [2] 23. 70). — Lösungswärme Faure und Valson (l. c.). Die Lsg. ist im durchfallenden Licht roth, sie wird bei  $65$  bis  $70^\circ$  grün und hinterlässt beim Verdunsten ein grünes Gummi; beim Stehen wieder blauviolett (Schrötter), ebenso beim Versetzen mit  $\text{HNO}_3$ . Dissociirt beim Erhitzen mit  $\text{H}_2\text{O}$  leichter als Fe-Salz, aber schwieriger als Al-Salz (Tichborne, Ch. N. 24. 209). Grüne Lsg. gibt bei der Dialyse relativ mehr  $\text{SO}_4$  ab (van Cleeff, J. pr. [2] 23. 58). Festes Salz kann mit Alk. ohne Zersetzung gekocht werden (Traube). Lsgn. werden durch Ueberschichten mit Alk. allmählich grün. Die konz. grüne Lsg. wird von Alk. nicht gelöst (Schrötter). Eine violette Lsg. mit etwa 24% Salz hatte das SG. 1,1619, nach Ueberführung in die grüne 1,1486. Das Verhältniss der Ausflusszeiten aus Capillaren ergab sich bei T. = 10, 20, 30, 40,  $50^\circ$  für Grün zu Violett wie 100 zu 67,70, 67,77, 68,74, 70,79, 75,72, wonach also die Umwandlung schon unterhalb  $50^\circ$  beginnt (Sprung, N. Arch. ph. nat. 53. 112). Violette Lsg. wird durch Alkalien oder Karbonate grün (van Cleeff), auch — aber vielleicht nur durch gleichzeitige Erwärmung — durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  (Etard, C. r. 84. 1090). Gibt beim Schmelzen mit S Chromsulfid und S (Violi, B. 10. 293).

Recoura (C. r. 113. 857) hat ein dem oben beschriebenen isomeres grünes Sulfat (mit 11 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ ) dargestellt, dessen frisch bereitete Lsg. mit  $\text{BaCl}_2$  anfangs gar keinen Niederschlag gibt. Nach einiger Zeit tritt in der Lsg. Umwandlung in das gewöhnliche violette Sulfat und damit die allmähliche Ausscheidung von  $\text{BaSO}_4$  ein. Dieses grüne Sulfat, dessen genau einzuhaltende Darstellungsmethode im Original nachzusehen ist, ist identisch mit einem schon früher von Étard (C. r. 84. 1090; s. u.) dargestellten grünen Sulfate; aber wohl zu unterscheiden von einem gleichfalls von Recoura, jedoch nur in Lsg. dargestellten (C. r. 112. 1439) grünen basischen Sulfate  $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SO}_3$ , welches er als „modificirtes Sulfat“ bezeichnet. Lsgn. sowohl des grünen wie des „modificirten“ Sulfats liefern mit Alkali dasselbe vier-säurige Chromhydroxyd  $\text{Cr}_2\text{O}(\text{OH})_4$ .

**Basische Chromisulfate.**  $3\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ . Aus dem Salz  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  durch viel  $\text{H}_2\text{O}$  oder Kochen damit (Schrötter, P. A. 53. 516). Hat nicht konstante Zusammensetzung und verliert durch Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  fast alle  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Schiff, A. 124. 167).

$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Fällung der längere Zeit gekochten  $\text{HCl}$ -Lsg. des vorigen mit unzureichender Menge  $\text{NH}_3$  (Schiff l. c.).

$2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (?) (Bunsen, P. A. 155. 230).

$5\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , durch Kochen von  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  mit Hydroxyd erhaltene Lsg. (Siewert, A. 126. 97).

$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \text{Cr} \cdot \text{OH} \cdot \text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Sättigen von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit Chromhydroxyd bis zum Verschwinden der sauren Reaktion und Eindunsten bei  $60^\circ$  (Schiff l. c., Schrötter l. c.). — Ein Salz gleicher Basizität entsteht durch Sättigen von blauem Chromsulfat mit Hydroxyd, Abdampfen bis die entstandene Trübung sich wieder löst und Zusatz von Alk. (Siewert, A. 126. 97).

Grüne, amorphe Masse, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Lsg. ist im durchfallenden Licht rubinroth (vergl. auch Talbot, N. Br. Arch. 5. 141). — Beim Kochen der Lsg. entsteht das erstangeführte basische Salz.

$[5\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{SO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$  Man löst blaues Sulfat in wenig  $\text{H}_2\text{O}$ , kocht mit Alk. bis zur Auflösung der abgeschiedenen Kryst. und fällt mit Ae. Grüner Syrup. Die Mutterlauge enthält  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in einer nicht durch  $\text{BaCl}_2$  nachweisbaren Form (Siewert).

**Saures Chromisulfat**  $2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht durch Abrauchen von Chromhydroxyd mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Traube, A. 66. 87; Siewert, A. 126. 102). Auch durch weitere Digestion der aus Chromalaun und  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  entstehenden Körper (vergl. S. 550) mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Röthliches Pulver, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Säuren, schwer angreifbar von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Gibt beim Glühen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; in  $\text{H}$  ein äusserst pyrophorisches Gemenge von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{CrS}$  (vergl. auch Kopp, C. r. 18. 1156 und Schumann, A. 187. 305); gibt beim Glühen in  $\text{H}_2\text{S}$   $\text{Cr}_2\text{S}_3$  (Traube).

**Chromschwefelsäure**  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , nach Recoura (C. r. 114. 477) eine eigenthümliche zweibasische Säure  $(\text{Cr}_2 \cdot 4\text{SO}_4)\text{H}_2$ , entsteht durch Zusatz von 1 MG.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu 1 MG. gelöstem grünem Chromisulfat (vergl. S. 547), oder durch Reduktion von  $\text{CrO}_3$  bei Gegenwart der nöthigen Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und möglichst wenig  $\text{H}_2\text{O}$  (genaue Darstellung im Originale). Grünes, hygroskopisches Pulver. Die frisch bereitete, verd. Lsg. liefert mit  $\text{BaCl}_2$  erst nach etwa einer halben Stunde sofort beim Kochen  $\text{BaSO}_4$ .

Chromsulfate des K, Na,  $\text{NH}_4$  entstehen durch Zusatz von 1 MG. der entsprechenden Alkalisulfate zur Lsg. von 1 MG. von Recoura's grünem Chromisulfat, durch vorsichtiges Entwässern der entsprechenden Chromalaune, oder durch Reduktion eines Gemenges des entsprechenden Dichromats und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mittelst Alk. unter Anwendung von möglichst wenig  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Cr}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$  entsteht durch Entwässern von Chromalaun bei 300 bis  $350^\circ$ ; grün und noch in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., wird über  $350^\circ$  grüngelb und unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , in der Kälte auch in Säuren. Entsteht auch aus  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  durch Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  als graugrünes, beim

Erhitzen violett werdendes Pulver (Wernicke, P. A. 159. 575; vergl. Recoura, C. r. 114. 477).

$2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 7\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht durch Erhitzen von  $\text{CrO}_3$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als unlösl. Pulver (Cross, Higgins, Soc. 41. 113).

**Chromsulfatchlorid**  $\text{CrSO}_4 \cdot \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$  entsteht aus basischem Sulfat und konz.  $\text{HCl}$  durch Verdunsten bei  $50^\circ$ ; grüne, amorphe Masse. Die Lsg. wird durch  $\text{BaCl}_2$  erst allmählich getrübt (Schiff, A. 124. 176).

**Kaliumchromalaun**  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ ; 100 Thle. enthalten 15,25  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 9,44  $\text{K}_2\text{O}$ , 32,06  $\text{SO}_3$  und 43,26  $\text{H}_2\text{O}$ . Zuerst von Moussin Pouschkin (Crell. A. 1801. 2. 267) erhalten.

**Darstellung.** Durch Reduktion von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Man leitet  $\text{SO}_2$  in die kalte Mischung (Schrötter, P. A. 53. 326) oder versetzt sie mit Alk. (Fischer, Kastn. Arch. 14. 164; 16. 216; vergl. u. A. Traube, A. 66. 169). Die Mutterlauge kann unter Zusatz von  $\text{HNO}_3$  eingedampft werden und gibt mit Alk. noch Alaun. Das Produkt ist aus  $\text{H}_2\text{O}$  von weniger als  $50^\circ$  umzukryst. — Man reduziert  $29,5\text{K}_2\text{CrO}_7$ ,  $39\text{H}_2\text{SO}_4$  durch 38 kryst. Oxalsäure (Lielegg, D. 207. 321). — Entsteht bei Oxydationen organischer Körper mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  vielfach als Nebenprodukt. Kryst. aus den zuerst erhaltenen grünen Lsgn. bei sehr langem Stehen.

**Eigenschaften.** Violette Octaëder. Aus einer mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  versetzten Lsg. kryst. manchmal Rhombendodekaëder (Stiassny, D. 202. 191). Kann auch auf kubischem Alaun weiter wachsen (Polis, B. 1880. 360). Kryst. in allen Verhältnissen mit Aluminiumalaun, die ersten Krystalle sind reicher an letzterem (Rammelsberg, P. A. 91. 351; Schiff, A. 107. 81). Wird aus wässriger Lsg. durch Eisenalaun fast ganz verdrängt (v. Hauer, A. W. 53. 2, 221). Lösungsstreifen und Aetzfiguren: Klocke (Z. für Kryst. 2. 126). SG. 1,845 (Schiff); 1,856 (Playfair und Joule); 1,848 (Kopp, A. Suppl. 3. 294); 1,842 bei  $20,8^\circ$  (Pettersson); 1,817 (Gladstone, Phil. Mag. [5] 20. 162); 1,8293 bei  $0^\circ$ ,  $\delta = 0,0000246$ , vergl. die eingehenden Untersuchungen von Spring (B. 1882. 1254; 1884. 408). Spez. Wärme 0,324 (Kopp). Elastizitätskoeffizient: Gladstone (Phil. Mag. [5] 20. 162); thermoelektrische Eigenschaften: Gore (P. A. II. Beibl. 2. 430, 617). Schmilzt bei  $89^\circ$  (Tilden, Soc. 45. 409), die geschmolzene Masse ist grün, erstarrt auch bei  $-20^\circ$  nicht mehr und gibt über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  18 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  ab (Löwel). Chromalaun verwittert an der Luft, verliert über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei gewöhnlicher T.  $12\text{H}_2\text{O}$  (mit einer Dissociationsspannung von 0,47 bei  $25,8^\circ$ : Müller-Erzbach, Z. für phys. Ch. II. 545; vergl. auch Lescoeur Mathurin, Bl. [2] 50. 35), bei darauf folgendem, langem, allmählichem Erhitzen auf  $116^\circ$  noch 9 Mol. (vergl. van Cleeff, J. pr. [2] 23. 72), wird bei 300 bis  $350^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$ -frei, aber noch lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , wird etwa über  $350^\circ$  ohne weiteren Verlust unlösl. (Löwel, A. ch. [3] 44. 320).

Chromalaun löst sich in 6 Thln. kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  zu violetter Lsg. Bei  $50$  bis  $75^\circ$  wird die Lsg. grün, noch rascher beim Kochen, und kryst. nicht mehr. SG. einer Lsg. mit p $\%$  Chromalaun bei  $17,5^\circ$  (Franz, J. pr. [2] 5. 289, siehe dort ausführliche Tabelle):

p	SG.	p	SG.
5	1,0174	40	1,1896
10	1,0342	45	1,2352
15	1,0524	50	1,2894
20	1,0746	55	1,3704
25	1,1004	60	1,4566
30	1,1274	65	1,5452
35	1,1572	70	1,6362

Lösungswärme und Volumveränderung beim Lösen: Faveré und Valson (J. 1872. 80). Die Lsg. zerfällt bei der Diffusion (Rüdorff, B. 21. 3045). Absorptionsspectrum: Vierordt (B. 5. 34), Erhard, Untersuchungen über die Absorption des Lichtes in einigen Chromsalzen. 1875.

Dissociation von Chromalaun in Lsg. Baubigny und Péchard (C. r. 115. 604).

Eine gekochte Lsg. scheidet erst nach sehr langem Stehen allmählich violette Kryst. ab (vergl. Löwel; Gauer, C. r. 79. 1332; Jacquelin, C. r. 24. 440). Eine violette Lsg. wird auch bei gewöhnlicher T. etwas grün (Alk. fällt nach längerem Stehen der Lsg. weniger violette Kryst., Siewert) unter Volumvermehrung (vergl. auch Mohr, B. 4. 318); eine heiss bereitete, grüne wird unter Volumverminderung violett. Es hat keinen Einfluss, ob die Lsg. konz. oder verd., ob Kryst. zugegen, ob das Gefäss verschlossen oder nicht (Lecoq de Boisbaudran, C. r. 79. 1491). Violette Lsg. wird durch Zusatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (wenn T.-Erhöhung vermieden) nicht grün (Otto, Graham-Otto, 4. Aufl. 3. 113), dagegen durch Zusatz von Alkali oder Karbonat (van Cleeff l. c.). Bei der Dialyse grüner Lsgn. geht relativ mehr  $\text{SO}_4$  ins Dialysat (van Cleeff, J. pr. [2] 23. 58) als bei violetten. Alk. fällt aus einer grünen Lsg. ein grünes, erstarrendes Oel, das nur drei Viertel der  $\text{SO}_4$  enthält (Krüger, P. A. 61. 218); es entspricht annähernd der Zusammensetzung  $6\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 18\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (Siewert, A. 126. 98; vergl. auch van Cleeff). Violette Lsgn. geben mit  $\text{BaCl}_2$  alles  $\text{SO}_4$  als  $\text{BaSO}_4$ , grüne in der Kälte nur theilweise, vollständiger beim Kochen (Löwel, J. Pharm. [3] 4. 321). Beim Erhitzen einer Lsg. auf  $200^\circ$  entsteht (leichter bei Gegenwart von  $\text{K}_2\text{SO}_4$ )  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (s. d.; vergl. auch Tishborne, Bl. [2] 17. 25). Erh. man Chromalaun in H, so entweicht  $\text{H}_2\text{O}$ , S,  $\text{HS}_2$ ,  $\text{SO}_3$ , es bleibt ein Rückstand von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{K}_6\text{S}_8 + \text{K}_2\text{S}$  (Schumann, A. 187. 307). Beim Glühen mit Kohle entsteht  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_2$ , CO,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Jean, C. r. 68. 198).

Recoura's Kaliumchromsulfat ( $\text{Cr}_2 \cdot 4\text{SO}_4$ ) $\text{K}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , siehe S. 548 und C. r. 114. 477.

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Chromoxyd-Löwigit (s. o.), amorphes Pulver (Mitscherlich, J. pr. 83. 477).

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht durch Erhitzen von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  oder Chromalaun mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  neben K-ärmeren Substanzen. Durch wiederholtes Erhitzen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht:  $2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (Traube, A. 66. 93).



$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{KSO}_4)_6$  entsteht durch Eintragen von  $\text{CrCl}_3$  in geschmolzenes  $\text{KHSO}_4$  und Extrahieren mit  $\text{H}_2\text{O}$ ; verfilzte Nadeln (Étard, C. r. 84. 1089). Auch durch langes Schmelzen des Reaktionsproduktes von  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Grüne Nadelchen, beim Erhitzen vorübergehend violettroth. Unlös. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Säuren, lösl. in kochender  $\text{KOH}$  oder schmelzendem  $\text{NaNO}_3$  (Wernicke, P. A. 159. 576).

**Natriumchromalaun**  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ , aus  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Alk. Kryst. undeutlich, verliert  $18\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$  (Schrötter).

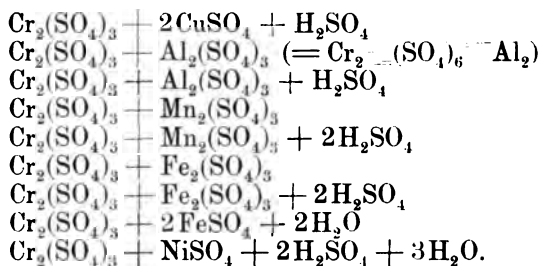
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{NaSO}_4)_6$ , grüne Nadelchen, analog dem K-Salz (Wernicke, Étard).

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Li}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{LiSO}_4)_6$ , graugrüne Nadelchen (Wernicke).

**Ammoniumchromalaun**  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ , aus gemischten Lsgn. Octaëder (auch Würfel mit Dodekaëderflächen). SG. 1,736 bei  $21^\circ$  (Schrötter), 1,728 bei  $20^\circ$  (Pettersson), 1,719 (Gladstone, Phil. Mag. [5] 20. 162, auch Brechungsindex). Verwittert an der Luft, schmilzt bei  $100^\circ$  und verliert dann 18 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Schrötter), bei sehr anhaltendem Trocknen bei  $100^\circ$  über 20 bis 21 Mol. (van Cleeff). Die Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  ist blauviolett, wird bei 70 bis  $80^\circ$  grün und kryst. dann nicht mehr, auch gibt dann Alk. keine Fällung mehr (Schrötter, P. A. 53. 526).

**Chromhydroxylaminalaun**  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4\text{O})_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ . Octaëder (Meyeringh, B. 10. 1946).

Weitere **Doppelsalze** des  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  erhielt Étard (C. r. 86. 1399; Bl. [2] 31. 200) durch Erhitzen von  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , oder  $\text{CrCl}_3$  oder  $\text{CrO}_3$  mit dem entsprechenden Sulfat und Ueberschuss von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter beständigem Umrühren, bis sich ein kryst. Niederschlag abscheidet. Dieser wird mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dann mit  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem Eisessig und Alk. gewaschen. Die Salze sind meist kryst. und unlös. in  $\text{H}_2\text{O}$ . Oft entstehen, namentlich bei nicht so lange fortgesetztem Erhitzen, Salze mit 1 oder 2 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die ebenfalls unlös. oder nur allmählich und unter Zersetzung lös. sind [vergl. bei  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ].



**Chromschwefelsäure**  $\text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\text{CrSO}_7$ . Man trägt  $\text{CrO}_3$  in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein und befreit die nach mehreren Tagen körnig abgeschiedene Masse auf Thonplatten von der Mutterlauge. Ockergelb, wird an der Luft unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Aufnahme rasch roth, zweibasisch (Bolley, A. 56. 113). Auch ein K-Salz (siehe S. 575) ist bekannt.

## Chrom und Stickstoff.

**Chromnitrid**, Stickstoffchrom  $\text{CrN}$ ; 100 Thle. enthalten 78,78 Cr und 21,22 N. Aus metallischem Cr durch Weissglühen in N. Unverändertes Cr kann durch kochende  $\text{HCl}$  extrahiert werden (Briegleb und Geuther, A. 123. 239). — Durch Erhitzen von  $\text{CrCl}_3$  in  $\text{NH}_3$  (Schrötter, A. 37. 148). Man glühe das Chlorid vorher in  $\text{HCl}$  und wiederhole das Erhitzen im  $\text{NH}_3$  mehrmals, nachdem man das Produkt zerrieben, und koche schliesslich mit  $\text{HCl}$  unter Zusatz von Sn aus (Ufer, A. 112. 281). — Man mischt dem  $\text{CrCl}_3$  Salmiak bei (Uhrlaub, Verbindungen einiger Metalle mit N. Göttingen 1859). — Auch beim Erhitzen von Chromchlorid und Salmiak in H, aber nicht aus Chromoxyden und  $\text{NH}_3$  (Uhrlaub).

Amorphes, braunes bis schwarzes Pulver. Dissociirt bei Nickelschmelzhitze. Zerlegt  $\text{NH}_3$  bei Rothglut in N und H. An der Luft verbrennt es bei Rothglühhitze in O bei  $150^\circ$ . Unlös. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Säuren, nur Königswasser löst etwas bei anhaltendem Kochen. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bildet bei langem Stehen etwas Chrom- und Ammoniumsulfat. Schmelzendes  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KOH}$  oder Kalilauge bei  $190^\circ$  wirken kaum ein, dagegen löst  $\text{NaOCl}$  leicht zu Chromat unter Entwicklung von N. Mit  $\text{CuO}$  (nicht  $\text{HgO}$ ),  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$  verpufft es beim Erhitzen unter Entwicklung von N (nicht von Stickoxyden). Cl wirkt in der Kälte nicht ein, beim Erhitzen unter schwachen Explosionen,  $\text{HCl}$  gibt bei Rothglut  $\text{CrCl}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (daneben kein Gas) (Ufer l. c.).

$\text{Cr}_3\text{N}$  entsteht durch Glühen von  $\text{CrN}$  in  $\text{NH}_3$ . Grauschwarzes Pulver (Uhrlaub l. c.).

## Chromammoniakverbindungen, Chromaminbasen.

Chromisalze werden durch  $\text{NH}_3$  gefällt, überschüssiges  $\text{NH}_3$  gibt Cr-haltende rothe Lsgn. (vergl. Vincent. J. 1857. 298). Leicht und vollständig löst sich nur das aus violetten Lsgn. abgeschiedene „Meta-chromhydroxyd“ bei gleichzeitiger Gegenwart von  $\text{NH}_4$ -Salzen unter Bildung von Chromaminbasen (Frémy, C. r. 47. 886; vergl. auch Siewert, J. 1861. 245 und Cleve, Akad. Sv. 6. 20). [Durch Versetzen solcher Lsgn. mit Alk. wurden erhalten:  $3\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{NH}_3 \cdot 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$  (Frémy),  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{HNO}_3 + x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (Cleve), und aus ersterem durch langes Stehen mit  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (Frémy). [Hier sei auch noch ein in die unten folgenden Reihen nicht leicht einzufügendes Salz:  $\text{Cr}_4 \cdot 14\text{NH}_3 \cdot 12\text{NO}_3 + 4\text{NH}_4\text{NO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$  von Cleve erwähnt.]

Nach neueren Untersuchungen von Jörgensen und Christensen gibt es mehrere Reihen von Chromaminbasen, die sich eng an analoge Co-Verbindungen anschliessen. Aus  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_3$  entsteht hauptsächlich Chlorotetraminchlorid  $\text{Cl} \cdot \text{Cr} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}_2$ , in welchem ein Cl-Atom eine exceptionelle (intraradikale) Stellung einnimmt, es wird nicht direkt durch  $\text{AgNO}_3$  gefällt. Es gibt auch analoge Bromo- und Jodotetraminsalze.

Eine salmiakammoniakalische Lsg. von Chromchlorür gibt bei Luftabschluss unter spontaner Entwicklung von H Roseochromchlorid, bei guter Kühlung aber Luteosalz  $\text{Cr} \cdot 6\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}_3$ , bei langem Stehen in der Kälte unter Luftabschluss Rhodosochromchlorid  $(\text{OH})_3 \cdot (\text{Cr}_2 \cdot 6\text{NH}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Leitet man jedoch sofort Luft in die ammoniakalische Lsg., so entsteht Rhodochromchlorid.

Erh. man die Reaktionsprodukte mit HCl, so erhält man immer Chloropurpureochlorid  $\text{Cl} \cdot \text{Cr} \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}_2$ . Dieses enthält wie das Tetraminchlorid ein intraradikales Cl. Digerirt man dieses mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  und neutralisirt mit HCl, so erhält man das isomere Roseochromchlorid, in welchem sämtliche Cl-Atome leicht ersetzbar sind. Doch wird beim Kochen mit HCl wieder Chloropurpureosalz rückgebildet. Durch HBr und HJ entstehen dann analoge Bromo- und Jodopurpureosalze und durch salpetrige Säure Xanthosalze  $\text{NO}_2\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{A}_2$ .

Rhodosalze setzen sich durch blosses Stehen in alkalischer Lsg. in gleich zusammengesetzte Erythroverbindungen um. Beide letztgenannte Basen bilden je zwei Reihen von Salzen entsprechend den Formeln  $\text{OH} \cdot \text{Cr}_2 \cdot 10\text{NH}_3\text{A}_5$  (normale) und  $\text{OH} \cdot \text{Cr}_2 \cdot 10\text{NH}_3 \cdot \text{OHA}_4$  (basische). Kürzlich wurde noch die Zugehörigkeit der nachfolgenden komplexen Chromrhodanide zu den Chromaminen erkannt.

Ueber Theorie der Bildung und Konstitution der Chromaminbasen vergl. insbesondere Jörgensen, J. pr. [2] 25. 414; [2] 29. 409; [2] 30. 1; [2] 42. 206; [2] 45. 260 und 274 und Petersen, O. 10. 580. Im Uebrigen ist das über die Konstitution der Kobaltamine Gesagte (S. 412 ff.) ohne Weiteres auf die Chromaminverbindungen zu übertragen, soweit sie den Kobaltaminen analog zusammengesetzt sind.

### Diaminchromrhodanidreihe.

Den Diaminkobaltnitritverbindungen analog sind die Diaminchromrhodanverbindungen  $(\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4)_n\text{M}$ , worin M entweder  $\overset{\text{I}}{\text{M}}$  oder  $\frac{1}{n}\overset{\text{n}}{\text{M}}$  bedeutet, und ihre Abkömmlinge.

**Diaminchromrhodanidrhodanwasserstoffsäure**  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot \text{HSCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  aus ihrem Hg-Salze durch  $\text{H}_2\text{S}$  (Reinecke, A. 126. 113; Nordenskjöld, Z. anorg. Ch. 1. 135) neben HSCN und der Doppelverbindung:  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3(\text{HgS})_6$  nach:  $6[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]_2\text{Hg} + 6\text{H}_2\text{S} + 11\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3\text{Hg}_6\text{S}_6 + 11\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HSCN}$  (Nordenskjöld). Feine, rothe, glänzende Blättchen, aus  $\text{H}_2\text{O}$  umkrystallisirbar, von nicht saurer Reaktion, liefert mit KOH das K-Salz.

**Diaminchromrhodanidrhodankalium**  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot \text{SCNK}$  aus dem rohen  $\text{NH}_4$ -Salze durch Digestion mit KOH (Reinecke), durch Einwirkung einer konz. Lsg. von KCl auf eine warme, konz. Lsg. des  $\text{NH}_4$ -Salzes (Nordenskjöld, Christensen, J. pr. 45. 219) oder durch Schmelzen von  $\text{NH}_4\text{SCN}$  mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  neben dem  $\text{NH}_4$ -Salze (Nordenskjöld). Glänzende Schuppen oder kleine Hexaëder, etwas heller als das  $\text{NH}_4$ -Salz. In  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., weniger lösl. in Salzsgn., liefert mit Jodjodkaliumlg.  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot \text{SCNK} \cdot \text{J}$  als Niederschlag mit fast denselben Eigenschaften wie die entsprechende  $\text{NH}_4$ -Verbindung.

Das **Natriumsalz** entsteht analog dem K-Salze, dem es ähnlich ist (Christensen).

**Diaminchromrhodanidrhodanammonium**  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot \text{SCN} \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Christensen) oder  $\text{H}_2\text{O}$ -frei (Reinecke, Nordenskjöld). Zu 3 Thln. bis zum beginnenden Schmelzen erh.  $\text{NH}_4\text{SCN}$  fügt man in kleinen Portionen 1 Thl. gepulvertes  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Die unter stürmischer  $\text{NH}_3$ -Entwicklung erhaltene, feste, rothe Masse wird durch kochenden Alk. von  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , durch Waschen mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  von Chromat befreit und wiederholt aus  $\text{H}_2\text{O}$  oder Alk. umkryst. Ausbeute ziemlich gut (Nordenskjöld). — Zu 200 g völlig geschmolzenem  $\text{NH}_4\text{SCN}$  werden in kleinen Portionen 40 g feingepulvertes  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  hinzugefügt und stetig auch, solange dies thunlich, während des Erhaltens umgerührt. Die Schmelze wird nach wiederholtem Durcharbeiten mit kleinen Mengen kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  dekantirt, um das Chromat zu entfernen, und diese Operation wird fortgesetzt, bis das Filtrat nicht mehr gelb, sondern roth abläuft. Darauf wird das ungelöst gebliebene Rohprodukt, welches aus einem Gemenge von Morland's (Soc. Qu. J. 13. 352) Salz  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{SCN})_4 \cdot \text{NH}_4$  besteht, mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  behandelt. Dabei geht das  $\text{NH}_4$ -Salz (wohl auch K-Salz) in Lsg. und kann aus dem Filtr. durch langsames Zufügen von konz.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. gefällt werden (Christensen). — Kann auch durch Einwirkung von überschüssigem  $\text{NH}_3$  (von 25%) auf ein durch Schmelzen hergestelltes Gemenge von  $\text{Cr}(\text{SCN})_3$  und  $\text{NH}_4\text{SCN}$  gewonnen werden (Nordenskjöld).

Kleine, rothe, reguläre Kryst. oder grosse, rothe, silberglänzende Schuppen, welche sich leicht in die reguläre Form umwandeln. Ziemlich lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , weniger in Alk., unlösl. in Benzol. Wird von kochendem  $\text{H}_2\text{O}$ , auch verd. Säuren nur sehr langsam, von kochender, konz.  $\text{HCl}$  rasch unter Grünfärbung, von kalter wenig zersetzt. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zersetzt es in der Kälte und selbst auf dem Wasserbade nicht völlig, hingegen Alkalilauge und  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  schon in der Kälte. Verwandelt es theilweise in Diaminchromdiquotrirhodanid (s. u.) um (Nordenskjöld). Bildet unlösl. Niederschläge mit allen durch  $\text{H}_2\text{S}$  in saurer Lsg. fällbaren Metallsalzen, auch in verd. Lsg., mit den Chloriden des  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Zn}$  nur in konz. Lsg. Durch konz. Lsgn. von  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{RbCl}$ ,  $\text{CsCl}$  entstehen Niederschläge des K-, Na-, Rb-, Cs-Salzes (Christensen). Gibt mit den Lsgn. der meisten gewöhnlichen, N-haltigen, organischen Basen Niederschläge von Verbindungen, in welchen das  $\text{NH}_3$  des  $\text{NH}_4$  durch die organische Base ersetzt ist. Bezüglich solcher Verbindungen siehe Christensen (J. pr. 45. 356) und Nordenskjöld. Auch die Salze verschiedener Kobalt- und Chromaminbasen bewirken Fällungen (s. u.).

$\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4 \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{J}$  wird aus einer Lsg. des  $\text{NH}_4$ -Salzes durch J-Lsg. gefällt; schwer lösl., gelbe bis braune, kleine Hexaëder. Spaltet leicht J ab, daher nicht umkrystallisirbar. Das J ist wahrscheinlich an die Gruppe  $\text{NH}_4\text{SCN}$  gebunden, weil das Trirhodanid (s. u.) keine J-Verbindung liefert (Nordenskjöld).

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3(\text{SCN})]_2\text{Ba}$  fällt durch  $\text{BaCl}_2$  aus dem  $\text{NH}_4$ -Salz in Form grosser, rother, glänzender Schuppen, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und in Alk. (Nordenskjöld).

**Calciumsalz**, ebenso.

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot (\text{SCN})]_2 \text{Cd} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , rothes, kryst. Pulver, fast unlösl. in kaltem, wösl. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  (Christensen, J. pr. 45. 371).

**Bleisalz**. Niederschlag von nichtkonstanter Zusammensetzung (Reinecke).

**Cuprosalz**  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4\text{Cu}$ , durch Fällung mit  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{SO}_2$  (Reinecke); gelber Niederschlag.

**Silbersalz**, dem Hg-Salze ähnlich, scheint durch  $\text{HCl}$  nicht zersetzt zu werden. Keine übereinstimmenden Analysen (Morland, Reinecke, Nordenskjöld).

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot (\text{SCN})]_2 \text{Hg}$ , hellrother, amorpher, unlösl. Niederschlag (Nordenskjöld, Reinecke, Christensen).

**Diaminchromrhodanidquecksilbersulfid**  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3(\text{HgS})_6$  entsteht bei Behandlung des Hg-Salzes mit  $\text{H}_2\text{S}$  neben  $\text{HSCN}$  und  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4\text{H}$  als röthlichgelbes, amorphes, weder durch Kochen mit Säuren, noch durch Alkalien, auch nicht durch  $\text{H}_2\text{S}$  zersetzliches Pulver (Nordenskjöld, vergl. Reinecke).

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot (\text{SCN})]_3 \text{Fe}$  entsteht aus dem  $\text{NH}_4$ -Salz durch Fällung mit  $\text{FeCl}_3$ ; prachtvolle, goldglänzende Blättchen, nach dem Trocknen schwarz (Nordenskjöld).

**Diaminchromrhodanidluteokobaltrhodanid**  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3(\text{SCN})]_3 \cdot [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ , hellrother Niederschlag, nur in kochendem  $\text{H}_2\text{O}$  etwas lösl. (Christensen).

An die Salze der Diaminchromrhodanidrhodanwasserstoffsäure schliessen sich an:

$\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Morland's Salz) erhielt Morland (l. c.) durch Schmelzen von  $\text{NH}_4\text{SCN}$  mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , nach Christensen (J. pr. [2] 45. 221) jedoch als **Tetraminchromrhodanidrhodanammonium**  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_3 \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{SCN}$  anzusehen. Vergl. hierüber Nordenskjöld (l. c.).

**Chromdiamindiaquotrirhodanid**  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Man kocht  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4\text{NH}_4$  einige Minuten mit dem fünf- bis sechsfachen Gewichte von 3%igem  $\text{H}_2\text{O}_2$  unter Zusatz einer geringen Menge  $\text{HCl}$  und lässt die erkaltete rothe Lsg. nach Entfernung von ausgeschiedenem ursprünglichem  $\text{NH}_4$ -Salz bei gewöhnlicher T. verdunsten. Grosse, purpurfarbige, sechsseitige Tafeln, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk., unlösl. in Benzol. Die Kryst. zersetzen sich bereits von  $50^\circ$  ab. Nordenskjöld (l. c.) nimmt das  $\text{H}_2\text{O}$  in ähnlicher Weise gebunden an, wie Jörgensen in den Roseokobalt- und ähnlichen Verbindungen.

Sonstiges Verhalten der Verbindung insbesondere gegen organische Basen siehe im Original. Ansichten über die Konstitution der Diaminchromrhodanide bei Christensen (l. c.) und Nordenskjöld.

### Tetraminreihe.

**Chlorochromtetraminchlorid**, Chromchlorid-Ammoniak (Chlorure roséo-chromique Frémy's, nicht zu verwechseln mit Christensen's Roseosalzen)  $\text{Cl} \cdot \text{Cr} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_2$ . MG. berechnet 245, gefunden im Mittel 231,5 (Petersen, O. 10. 580). Man fällt Chromalaun mit  $\text{NH}_3$  und

digerirt den abgetropften Niederschlag mit einer ges. Lsg. von Salmiak in  $\text{NH}_3$ . Die roth gewordene Lsg. scheidet beim Stehen ein dunkel violettes Pulver ab (das auch durch Alk. ausgefällt werden kann), welches in  $\text{HCl}$  gelöst, dann mit viel ganz konz.  $\text{HCl}$  ausgefällt wird (Frémy, C. r. 47. 888; Cleve, Oefvers. A. S. 1861. 165; Akad. Sv. 6. Nr. 4, 6). Man erh. 100 g  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in konz. Lsg. mit 300 g  $\text{HCl}$  (SG. 1,17), 200 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 60 bis 70 ccm Alk., dampft wiederholt ab, löst das ganz trockene Salz in 1 l starkem  $\text{NH}_3$ , dekantirt nach 24 Stunden, löst den Rückstand in  $\text{HCl}$  und behandelt wieder mit  $\text{NH}_3$ . Die vereinigten Lsgn. werden mit 4 l ganz ges.  $\text{HCl}$  gefällt und durch Schütteln mit halbkonz.  $\text{HCl}$  vom  $\text{NH}_4\text{Cl}$  befreit. Zur Trennung von mitentstandnem Purpureosalz löst man bei Lampenlicht in  $\text{H}_2\text{O}$  und fällt die leichter lösl. Antheile mit Ammoniumsulfat (1:5), wäscht den Niederschlag mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  und verwandelt durch Digestion mit  $\text{HCl}$  (1:1) wieder in Chlorid. Ausbeute 45 g rohe Chloride oder 20 g reines Sulfat neben 6 bis 7 g Purpureochlorid (Jørgensen, J. pr. 20. 105; 42. 206). Wohlausgebildete, stark glasglänzende, tiefrothe, fast undurchsichtige, rhombische Krystalle oder hochrothes Krystallpulver (Cleve). Löst sich in 15,7  $\text{H}_2\text{O}$  von 15° (Jørgensen, J. pr. 42. 208). Luftbeständig, zersetzt sich aber im Lichte (Cleve, Gmelin-Kraut II. 2. 335). Verliert bei 120° an Gewicht, gibt beim Glühen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . In luftfreiem H vorsichtig erh. gibt es in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Pseudomorphosen von  $\text{Cr}_2\text{OCl}_4$  neben  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Die wässrige Lsg. wird beim Kochen zersetzt unter Bildung von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Chromhydroxyd; Alkalien zersetzen rasch.  $\text{NH}_3$  gibt grünes, gallertiges  $\text{NH}_3\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Schwefelammonium und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zersetzen ebenfalls.  $\text{HCl}$  fällt die Lsg. und wirkt auch beim Kochen nicht ein.

$\text{H}_2\text{SO}_4$  macht nur zwei Drittel des Cl als  $\text{HCl}$  frei (Cleve). Durch  $\text{AgNO}_3$  wird in der Kälte und bei Kerzenlicht nur zwei Drittel des Cl abgeschieden. Nach Raoult'scher Methode ausgeführte MG.-Bestimmung ergab 1 At. Cr im Mol. Es ist ein völliges Analogon des Kobaltetraminchlorids. Konstitution:  $\text{Cl} \cdot \text{Cr} \begin{array}{l} -\text{OH}_2 \cdot \text{Cl} \\ -\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \end{array}$ . Das nicht leicht ersetzbare Cl ist an das Cr gebunden (vergl. bei  $\text{CrCl}_3$ ) (Jørgensen, J. pr. [2] 42. 206.)

$\text{Cl} \cdot \text{Cr} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_2 + 3\text{HgCl}_2$ , dünne Tafeln, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Cleve).

$\text{Cl} \cdot \text{Cr} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_2 + \text{PtCl}_4$ , mikrokryst. Niederschlag, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Cleve).

$\text{Cl} \cdot \text{Cr} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Br}_2$ , aus Chlorid und starker  $\text{HBr}$ : rosenrothe, in Sternen gruppirte Nadeln (Cleve).

$\text{Cl} \cdot \text{Cr} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{J}_2$ , aus Sulfat und  $\text{BaJ}_2$ : diamantglänzende, rhombische Prismen.

$\text{Cl} \cdot \text{Cr} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_4$ , aus Chlorid und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Cleve), auch aus Lsg. des Chlorids und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ : mikroskopische, rhombische Tafeln; kann aus  $\text{H}_2\text{O}$  umkryst. werden, zersetzt sich aber bei langem Erhitzen damit.

$\text{Cl} \cdot \text{Cr} \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{NO}_3)_2$ , aus Clorid und  $\text{HNO}_3$  (SG. 1,147) und Reiben der Glaswände oder Versetzen mit Alk.-Ae.: rhombische Kryställchen, wird durch  $\text{AgNO}_3$  erst allmählich zersetzt. Auf 100° erh., wird es tiefschwarz und löst sich dann mit tief braunschwarzer Farbe (Jørgensen, J. pr. [2] 42. 209).

**Cl. Cr.  $4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CrO}_4$** , unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , zersetzt sich aber beim Kochen damit (Cleve).

**Cl. Cr.  $4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiFl}_6$** , leichter lösl. als das entsprechende Purpureosalz. Rhombische Tafeln (Jörgensen, J. pr. [2] 42. 206).

**Bromochromtetraminchlorid** Br. Cr.  $4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_2$  entsteht durch Eintragen wässriger Lsg. des Bromides in viel konz. HCl.

**Br. Cr.  $4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Br}_2$**  wird aus frisch gefälltem Chromhydroxyd,  $\text{NH}_4\text{Br}$  und  $\text{NH}_3$  ganz analog dem Chlorosalz gewonnen.

**Br. Cr.  $4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_4$**  wird durch Füllen mit Alk. erhalten (Cleve l. c.).

**Jodochromtetraminjodid** J. Cr.  $4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{J}_2$ , mikroskopische, rosenrothe Octaëder, aus frisch gefälltem Chromhydroxyd,  $\text{NH}_4\text{J}$ ,  $\text{NH}_3$  und Ausfällen mit Alk. (Cleve l. c.).

### Pentaminreihe.

**Roseochromchlorid** Cr.  $5\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Man schüttelt zur Darstellung festes Chloropurpureochlorid mit 3 bis 4 Thln.  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  bei Ausschluss des Lichtes, filtr., neutralisirt die tiefrothe Lsg. des Hydrats mit HCl und überlässt freiwilliger Verdunstung (Christensen, J. pr. [2] 23. 26). Roseosalz entsteht auch direkt aus  $\text{CrCl}_2$  (s. o.); durch Erwärmen schwach angesäuerter Lsgn. von Rhodo- und Erythro-salzen und durch Kochen wenig  $\text{HNO}_3$ -haltender Lsg. von Purpureosalz (Jörgensen, J. pr. [2] 24. 74). Orangefarbene Nadeln, in HCl schwerer lösl. als in  $\text{H}_2\text{O}$ , unlösl. in Alk., doch scheint es mit diesem Purpureosalz zu geben. Die Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt sich am Lichte, rasch beim Kochen unter Abscheidung von Chromhydroxyd. HCl verhindert diese Zersetzung, doch entsteht bei langem Kochen damit Purpureosalz (leichter als bei den Kobaltaminen).  $\text{AgNO}_3$  fällt alles Cl.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HFl}$ ,  $\text{PtCl}_4$  in konz. Lsg.,  $\text{HgCl}_2$ , Phosphormolybdänsäure, Ferro- und Ferricyankalium geben Niederschläge,  $\text{H}_2\text{SiFl}_6$  nicht.

**Cr.  $5\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}_3 \cdot 3\text{HgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$** , gelbrothe, feine Krystallnadeln, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , in Säuren unter Zersetzung.

**Cr.  $5\text{NH}_3 \cdot \text{Br}_3 + \text{H}_2\text{O}$** , gelbe, mikroskopische, sechseckige Tafeln, gibt beim Kochen Bromopurpureosalz.

**Cr.  $5\text{NH}_3 \cdot \text{Br}_3 \cdot \text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$** , dunkelrothbrauner Niederschlag.

**Cr.  $5\text{NH}_3 \cdot \text{J}_3 + \text{H}_2\text{O}$** , beständiger als Bromid.

**Cr.  $5\text{NH}_3 \cdot \text{FeCy}_6 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ,**

**Cr.  $5\text{NH}_3 \cdot \text{CoCy}_6 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  und**

**Cr.  $5\text{NH}_3 \cdot \text{CrCy}_6 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$** , krystallinische, mit einander isomorphe Niederschläge.

**(Cr.  $5\text{NH}_3$ ) $_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$**  entsteht durch Neutralisation des Hydrates und Füllen mit Alk. Scheidet sich anfangs ölig ab. Llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , die Lsg. wird beim Erwärmen roth und scheidet Chromhydroxyd ab. Zersetzt sich auch trocken allmählich.

**[(Cr.  $5\text{NH}_3$ ) $_2 \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot \text{PtCl}_6$** , aus Chlorid,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  und sofortigem Zusatz von  $\text{MgSO}_4$  als schwerlösl. Niederschlag, enthält nach Jörgensen (J. pr. [2] 29. 413) 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .

**[(Cr.  $5\text{NH}_3$ ) $_2 \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot \text{PtBr}_6$ .**

- $\text{Cr.5NH}_3\text{.(NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}$ , lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ ; und das saure Salz  $\text{Cr.5NH}_3\text{.(NO}_3)_3\text{.H}_2\text{O.HNO}_3$  wurde von Jörgensen (J. pr. [2] 44. 65) beschrieben.
- $\text{Cr.5NH}_3\text{.Br.CrO}_4$ , durch Alk. fällbar (Christensen, J. pr. [2] 23. 26) und „Basisches“ Salz  $\text{Cr.5NH}_3\text{.OH.S}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$  wurde von Jörgensen (J. pr. [2] 25. 418) beschrieben. Letzteres entsteht durch Versetzen konz. Lsg. von Roseochrombromid mit verd.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  und Alk. als kryst. Niederschlag.

**Chloropurpleochromverbindungen** enthalten für 1 At. Cr ein nicht durch  $\text{AgNO}_3$  fällbares Cl-Atom, eine  $\text{NH}_3$ -Gruppe nimmt wahrscheinlich eine exceptionelle Stellung ein. Sie entsprechen (auch in Krystallformen etc.) den Chlorotetraminsalzen, nur enthalten sie  $\text{NH}_3$  an Stelle der chemisch gebundenen Elemente des  $\text{H}_2\text{O}$  jener.

—Cl

Das Chlorid  $\text{Cr—NH}_3\text{Cl}$  (Jörgensen, J. pr. [2]

— $\text{NH}_3\text{.NH}_3\text{.NH}_3\text{.OH}_3\text{.Cl}$

42. 206) entsteht bei freiwilliger Oxydation einer Lsg. von Chromchlorür in  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Kochen des Reaktionsproduktes mit  $\text{HCl}$ . Man reduziert Chromchlorid vorsichtig mit  $\text{H}$  und trägt 25 g in eine Lsg. von 90 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in 500 ccm  $\text{NH}_3$ , bläst Luft ein und giesst in 4 Vol. starker  $\text{HCl}$ , kocht, extrahiert aus dem Niederschlag Salmiak mit  $\text{HCl}$  (1 : 1), löst in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  und füllt neuerdings mit  $\text{HCl}$  (Jörgensen, J. pr. [2] 20. 105). Es genügt auch auf nassem Wege durch  $\text{Zn}$  und  $\text{HCl}$  reduziertes Chromchlorid. Man reduziert zunächst  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  durch Weingeist und  $\text{HCl}$ , giesst vom ausgeschiedenen  $\text{KCl}$  ab und behandelt die etwa  $60^\circ$  warme Lsg. (50 ccm für je 12 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) unter Luftabschluss mit konz.  $\text{HCl}$  und  $\text{Zn}$  in Stangen. Nachdem die Flüss. blau geworden, lässt man sie durch den Druck des  $\text{H}$  in eine Lsg. von 600 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 1 l  $\text{NH}_3$  vom SG. 0,9 für je 50 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  übersteigen. Nach raschem Durchsaugen von Luft versetzt man mit 2,5 Vol. konz. roher  $\text{HCl}$  und kocht kurze Zeit. Es scheidet sich fast reines Purpleochlorid ab, beim Abkühlen auch viel  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Auch eine kleine Quantität Luteosalz wird gebildet, bei Anwendung geringerer Mengen von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  entsteht Tetraminsalz (Christensen, J. pr. [2] 23. 54). Entsteht auch in geringer Menge aus  $\text{CrCl}_3$  neben Tetraminsalz (s. d.). Man fällt die schwerer lösl. Antheile des Rohproduktes nach Behandlung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  durch  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  oder  $\text{HgCl}_2$  und verwandelt die Niederschläge durch Digestion mit  $\text{HCl}$  in Chlorid (Jörgensen, J. pr. [2] 20. 105). Bildet sich beim Kochen von Roseo-, Rhodo-, Erythro-, Luteo- und Rhodososalzen mit  $\text{HCl}$ . Carmoisinrothe Kryst., wenn durch  $\text{HCl}$  gefällt, mikroskopische Octaëder. SG. 1,687 bei  $15,5^\circ$ . Löst sich in  $154\text{H}_2\text{O}$  von  $16^\circ$ . Die carmoisinrothe Lsg. zersetzt sich langsam am Lichte, beim Kochen entsteht Roseosalz und nur mehr die Hälfte kryst. beim Erkalten unverändert aus.  $\text{NH}_3$  oder schneller  $\text{NaOH}$  gibt bei anhaltendem Kochen Chromhydroxyd.  $\text{NaClO}$  zersetzt völlig unter N-Entwicklung. Beim Erhitzen für sich gibt es unter Verbrennungserscheinungen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , im  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom (nach Smith und Keller. B. 23. 3375)  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ . Durch  $\text{AgNO}_3$  werden nur zwei Drittel des Cl als  $\text{AgCl}$  abgeschieden. Wässrige Lsgn. geben Nieder-



schläge mit HC (konz. HCl fällt fast absolut vollständig), HBr,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , KJ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , molybdän-, phosphormolybdän- und oxalsaurem Ammonium; keine mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HAuCl}_4$ ,  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$ . Die folgenden Salze werden meist durch Fällung aus Chlorid erhalten. Man benutze frisch bereitete Lsg., filtrire und trockne (Waschen mit Alk.) rasch, da sich die Niederschläge in Berührung mit der Mutterlauge namentlich im Lichte leicht zersetzen.

$\text{Cl.Cr.5NH}_3.\text{Cl}_2 + 3\text{HgCl}_2$ , rosafarbener, kryst. Niederschlag.

$\text{Cl.Cr.5NH}_3.\text{Cl}_2 + \text{PtCl}_4$ , chamoisbraune, kryst. Fällung, äusserst unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Cl.Cr.5NH}_3.\text{Br}_2$ , carmoisinrothes, glänzendes Krystallpulver. SG. 2,075 bei  $13,8^\circ$ .

$4\text{Cl.Cr.5NH}_3.\text{Br}_2 + 9\text{HgBr}_2$ .

$\text{Cl.Cr.5NH}_3.\text{J}_2 + 2\text{HgJ}_2$ .

$(\text{Cl.Cr.5NH}_3)_2.\text{FeCy}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$  fällt auf Zusatz von Alk.

$(\text{Cl.Cr.5NH}_3)_2.\text{S}_5$  aus Chlorid, Ammoniumpolysulfid und Alk. in musivgoldähnlichen Schuppen.

$\text{Cl.Cr.5NH}_3.\text{S}_2\text{O}_6$ , lange Nadeln.

$\text{Cl.Cr.5NH}_3.\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , lange Prismen.

$(\text{Cl.Cr.5NH}_3)_4.\text{SO}_4.(\text{HSO}_4)_6$ , dicke Prismen.

$\text{Cl.Cr.5NH}_3.(\text{NO}_3)_2$ , carmoisinrother, mikrokryst. Niederschlag. Octaëder. SG. 1,569 bei  $17,2^\circ$ , löst sich in 71 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $17,5^\circ$  (Jörgensen, J. pr. [2] 20. 105).

$\text{Cl.Cr.5NH}_3.\text{SiF}_6$ , rhombische Täfelchen mit fast denselben Winkeln wie das Tetraminsalz, isomorph mit dem analogen Co-Salz (Jörgensen, J. pr. [2] 42. 218).

$\text{Cl.Cr.5NH}_3.\text{CrO}_4$ , ziegelrother Niederschlag.

**Bromopurpureochromverbindungen** entstehen durch Uebersättigen und Kochen von Roseochromhydraten mit HBr. Auch durch Erhitzen von festem Roseobromid auf  $100^\circ$  (Jörgensen, J. pr. [2] 20. 126 und 25. 83) und durch Kochen von normalen oder basischen Rhodo- und Erythrosalzen mit HBr (Jörgensen, J. pr. [2] 25. 322).

$\text{Br.Cr.5NH}_3.\text{Cl}_2$ , durch Lösen des Bromides in kaltem, mit etwas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuertem  $\text{H}_2\text{O}$  und Eintropfen in halbverd. HCl oder Schütteln des Bromides mit AgCl. Violettrothe, mikroskopische Octaëder. Leichter lösl. als Bromid, daher reaktionsfähiger. Gibt mit  $\text{AgNO}_3$  in der Kälte nur AgCl. Mit  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  entsteht eine nicht ganz vollständige Fällung. Auch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , KJ,  $\text{HgJ}_2$  geben Niederschläge.

$\text{Br.Cr.5NH}_3.\text{Br}_2$ , Darstellung siehe oben. Man reinigt durch Auflösen in schwach mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuertem  $\text{H}_2\text{O}$  und Eingiessen in HBr. Violettrothes Krystallpulver (Octaëder). Schwerer lösl., aber leichter zersetzlich als das Chlorochlorid. Die schwach angesäuerte oder erw. Lsg. geht leicht in Roseosalz über, so dass es sich nicht umkryst. lässt.

$\text{Br.Cr.5NH}_3.\text{Br}_2.\text{PtBr}_4$ .

$\text{Br.Cr.5NH}_3.(\text{NO}_3)_2$ , durch Eingiessen der Lsg. des Bromids in verd.  $\text{HNO}_3$ ; violettrothe, mikroskopische Octaëder. Leichter lösl. als Bromid, weniger lösl. als Chlorid. Gibt mit  $\text{AgNO}_3$  erst beim Kochen  $\text{AgBr}$ .

**Br. Cr.  $5\text{NH}_3 \cdot \text{CrO}_4$** , ziegelbrauner Niederschlag (Jørgensen, J. pr. [2] 25. 83).

**Jodopurplechromverbindungen.** **J. Cr.  $5\text{NH}_3 \cdot \text{J}_2$**  entsteht, wenn man Roseochromjodid anhaltend mit konz. HJ kocht (Christensen, J. pr. [2] 23. 38) oder besser reines Roseojodid auf  $110^\circ$  erh. (Jørgensen, J. pr. [2] 25. 83).

**J. Cr.  $5\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}_2$** , man verreibt das Jodid mit halbverd. HCl und wäscht mit HCl und Alk.; blauvioletttes Krystallpulver, in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  ziemlich leicht mit blauviolettrother Farbe lösl. Die Lsg. geht bei kurzem Stehen, namentlich im Lichte, in Roseosalz über. Die Lsg. wird fast vollständig gefällt durch HJ, HCl,  $\text{HNO}_3$ .

**J. Cr.  $5\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_4$**  fällt aus frisch bereiteter Chloridlsg. durch  $\text{PtCl}_4$ ; leicht zersetzlich.

**J. Cr.  $5\text{NH}_3 \cdot \text{J}_2$** , blauvioletttes Krystallpulver, wlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ .

**J. Cr.  $5\text{NH}_3 \cdot (\text{NO}_3)_2$** , viel weniger lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  als Chlorid.

**Xanthochromverbindungen** (Christensen, J. pr. [2] 24. 74) entstehen aus Roseosalzen, salpetrigsauren Alkalien und  $\text{HNO}_3$ ; auch aus Purpleosalzen, aber unter intermediärer Bildung von Roseosalzen. Nach Jørgensen (J. pr. 29. 421) ist das Chlorid unzersetzt lösl. in  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , mit Harnstoff erw. gibt es N und Roseosalz.

**$\text{NO}_2 \cdot \text{Cr. } 5\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}_2$**  entsteht, wenn man 20 g Chloropurpleochromchlorid mit 300 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 20 Tropfen  $\text{HNO}_3$  rasch und unter zeitweiligen Zusatz von etwas  $\text{HNO}_3$  zum Kochen erh. Die erkaltete Lsg. wird abgesssen und mit 40 bis 50 g  $\text{NaNO}_2$  und 25 ccm HCl (12%) versetzt, die ausgeschiedenen Kryst. werden mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. gewaschen, in  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und wieder mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gefällt. Man kann auch die oxydirte Lsg. von  $\text{CrCl}_2$  in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_3$  unmittelbar zur Darstellung von Xanthosalzen verwenden (Jørgensen, J. pr. 25. 428). Die Lsg. zersetzt sich am Lichte oder beim Kochen rasch. Schwache Säuren scheiden  $\text{HNO}_2$  ab. NaOH löst unter Bildung des Hydrates, beim Erhitzen entsteht  $\text{NH}_3$  und Chromhydroxyd. Mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  entsteht das Hydrat, welches Metallsalze fällt. Das Chlorid gibt Niederschläge mit NaCl, KBr, KJ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ; keine mit  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$ ,  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$ .

**$\text{NO}_2 \cdot \text{Cr. } 5\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}_2 \cdot 2\text{HgCl}_2$**  zersetzt sich beim Stehen mit  $\text{H}_2\text{O}$ .

**$\text{NO}_2 \cdot \text{Cr. } 5\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_4$** , unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ .

**$\text{NO}_2 \cdot \text{Cr. } 5\text{NH}_3 \cdot \text{Br}_2$** , prismatische Kryställchen.

**$\text{NO}_2 \cdot \text{Cr. } 5\text{NH}_3 \cdot \text{J}_2$** , mikrokryst. Octaëder.

**$\text{NO}_2 \cdot \text{Cr. } 5\text{NH}_3 \cdot \text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$** , ziemlich llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , wlösl. in Alk.

**$\text{NO}_2 \cdot \text{Cr. } 5\text{NH}_3 \cdot \text{S}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$** , unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ .

**$\text{NO}_2 \cdot \text{Cr. } 5\text{NH}_3 \cdot (\text{NO}_3)_2$**  kann auch direkt aus Roseochlorid,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{KNO}_3$  erhalten werden, lösl. in 150 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ .

**$\text{NO}_2 \cdot \text{Cr. } 5\text{NH}_3 \cdot \text{CO}_3$**  aus Chlorid,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  und Alk., krystallinisch.

**$\text{NO}_2 \cdot \text{Cr. } 5\text{NH}_3 \cdot \text{CrO}_4$** ,

**$\text{NO}_2 \cdot \text{Cr. } 5\text{NH}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7$** , beide wlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Rhodochromverbindungen** (Jørgensen, J. pr. [2] 25. 321, 398) werden analog Christensen's Verfahren zur Gewinnung von Purpleosalzen (s. d.) erhalten, wenn man für rasche Oxydation Sorge trägt

und Erwärmung mit konz. Säuren vermeiden. Man verwendet auf 60 g  $K_2Cr_2O_7$ , 500 g  $NH_4Cl$  in 750 ccm starkem  $NH_3$  und schüttelt die ammoniakalische Chlorürslg. in einem grossen, mit dem O-Gasometer verbundenen Kolben. Das abgeschiedene, normale Rhodochlorid wird mit verd.  $HCl$  (1 Vol. auf 2 Vol.  $H_2O$ ) gewaschen und durch Lösen in  $H_2O$  und neuerliches Fällen mit  $HCl$  gereinigt.

Verwendet man statt des Chromchlorürs das Chrombromür, so erhält man durch Oxydation zunächst eine Abscheidung von blauem basischem Salz, welches durch  $HBr$  in normales rothes Rhodosalz verwandelt wird.

Rhodosalze lösen sich in  $NH_3$  oder  $NaOH$  mit blauer Farbe, aus welcher Lsg. durch Alk. oder neutrale Salzlsn. blaue, basische Salze abgeschieden werden. Diese werden durch Säuren wieder in normale Rhodosalze verwandelt. Durch längeres Stehen der alkalischen Lsg. werden diese carmoisinroth und geben dann durch Säuren Erythrosalze. Diese lösen sich nun in Alkalien ebenfalls mit carmoisinrother Farbe, aus welcher Lsg. durch Alk. oder neutrale Salzlsn. carmoisinrothe basische Erythrosalze abgeschieden werden. Durch Erhitzen von Erythrobromid auf  $100^\circ$  entsteht wieder Rhodobromid. Jörgensen's Ansicht über die Konstitution und über den Grund der Isomerie der Rhodo- und Erythrochromverbindungen siehe J. pr. [2] 45. 279.

**Normale Rhodosalze.**  $HO.(Cr_2.10NH_3).Cl_5.H_2O$ , MG. berechnet 469,5, gefunden 308 (Petersen, O. 10. 580); voluminöse, blau-carmoisinrothe, aus Nadeln bestehende Krystallmasse, verliert kein  $H_2O$  bei  $100^\circ$ , lösl. in etwa 40 Thln.  $H_2O$ , unlösl. in  $HCl$ ,  $NH_4Cl$  und Alk. Gibt beim Kochen mit  $HCl$ -haltigem  $H_2O$  Roseosalz, mit verd.  $HCl$  Purpureosalz,  $AgNO_3$  fällt alles  $Cl$ . Kann nach ganz kurzer Digestion mit  $Ag_2O$  wieder regenerirt werden. Gibt Niederschläge mit  $H_2PtCl_6$ ,  $HAuCl_4$ ,  $SnCl_2$ ,  $HgCl_2$ ,  $(NH_4)_2Cr_2O_4$ ; vergl. auch Bromid.

$HO.(Cr_2.10NH_3).Cl_5.2AuCl_3.2H_2O$ , wlösl. in  $H_2O$ .

$[HO.(Cr_2.10NH_3).Cl_5]_2.3PtCl_4.4H_2O$ .

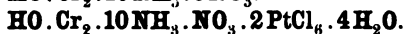
$HO.(Cr_2.10NH_3).Br_5.H_2O$ , MG. berechnet 692, gefunden 271 (!) (Petersen): voluminöses, schön rothes Krystallpulver, feine Nadeln, verliert sein  $H_2O$  bei  $100^\circ$ , wlösl. in  $H_2O$  zu violetter Lsg., die schon bei schwachem Erwärmen blauviolett wird und beim Kochen  $NH_3$  und Chromhydroxyd gibt, auch bei langem Stehen selbst im Dunkeln. Mit  $HBr$  gekocht, gibt es Bromopurpureobromid. Die konz., frisch bereitete Lsg. wird gefällt durch  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HNO_3$ ,  $KJ$ ,  $H_2PtCl_6$ ,  $H_2SiF_6$ ,  $K_2HgBr_4$ ,  $K_3Fe(CN)_6$ ,  $K_4Fe(CN)_6$ ,  $Na_2S_2O_6$ ,  $K_2CrO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ , nicht durch verd.  $H_2SO_4$ .

$[HO.(Cr_2.10NH_3).Br_5]_2.3PtBr_4.4H_2O$ .

$HO.Cr_2.10NH_3.J_5.H_2O$ . Durch Digestion von Chlorid mit  $HJ$  erhält man ein Produkt, das noch 1,3 At.  $Cl$  enthält. Man löst  $Cr$  in  $HJ$ , behandelt mit  $NH_4J$  und  $NH_3$ , oxydirt und fügt  $HJ$  zu. Violetter, kryst. Niederschlag, sehr wlösl. in  $H_2O$ , unlösl. in  $HJ$ . Gibt beim Kochen mit  $HJ$  Jodopurpureojodid.

$[HO.Cr_2.10NH_3]_2.5S_2O_8.2H_2O$ , blassgelber Niederschlag.

$[HO.Cr_2.10NH_3]_2.5SO_4.2H_2O$ , aus Chlorid und verd.  $H_2SO_4$  und Waschen mit Alk.: quadratische Tafeln, wlösl. in  $H_2O$ , leichter in verd.  $H_2SO_4$ .



**Basische Salze.**  $\text{HO.Cr}_2.10\text{NH}_3.\text{OH.Br}_4 + \text{H}_2\text{O}$  entsteht als erstes Produkt bei direkter Darstellung der normalen Salze (s. o.). Konstitution Jörgensen (J. pr. [2] 45. 274). Dunkelblaues, grobes Krystallpulver, gibt mit kalter, verd. HBr normales Salz, auch mit  $\text{NH}_4\text{Br}$  unter Entwicklung von  $\text{NH}_3$ , aber nicht, wenn viel  $\text{NH}_3$  zugegen; unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{HO.Cr}_2.10\text{NH}_3.\text{OH.Cl}_2\text{J}_2$  aus normalem Chlorid,  $\text{NH}_3$  und KJ.

$\text{HO.Cr}_2.10\text{NH}_3.\text{OH.2S}_2\text{O}_6.\text{H}_2\text{O}$  aus normalem Chlorid,  $\text{NH}_3$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ ; ganz unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , zersetzt sich beim Aufbewahren unter Entwicklung von  $\text{NH}_3$ .

**Erythrochromverbindungen** (Jörgensen, J. pr. [2] 25. 321 und 398; [2] 45. 274; vergl. Rhodoverbindungen). Man löst 5 g Rhodochlorid in 50 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 35 ccm verd.  $\text{NH}_3$  und versetzt nach halbstündigem Stehen die tief carmoisinroth gewordene Lsg. unter Abkühlung mit 4 bis 5 Vol. verd.  $\text{HNO}_3$  (1 : 3) oder 1 bis 1,5 Vol. konz. HBr. Das ausfallende Salz wird anhaltend mit verd.  $\text{HNO}_3$  oder HBr gewaschen, in  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und wieder mit Säure gefällt. Man operirt bei künstlichem Licht.

**Normale Salze.**  $(\text{HO.Cr}_2.10\text{NH}_3)_2.5\text{PtCl}_6.10\text{H}_2\text{O}$  aus Nitrat,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  und Alk.

$(\text{HO.Cr}_2.10\text{NH}_3)_2.\text{Br}_5.\text{H}_2\text{O}$ , mikroskopische Nadeln. MG. berechnet 692, gefunden im Mittel 480 (Petersen). Verliert  $\text{H}_2\text{O}$  über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und verwandelt sich bei  $100^\circ$  in Rhodobromid. Llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Lsg. zersetzt sich beim Kochen. Mit verd. HBr entsteht Roseo-, mit konz. Bromopurpureochlorid.  $\text{AgNO}_3$  fällt alles Br. Durch  $\text{Ag}_2\text{O}$  entsteht ein Hydrat, das für kurze Zeit beständig ist, aber rasch Ag reduziert.

$\text{HO.Cr}_2.10\text{NH}_3.\text{ClJ}_4.\text{H}_2\text{O}$  aus Chlorid und HJ; etwas lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk.

$\text{HO.Cr}_2.10\text{NH}_3.5\text{SO}_4$  aus Bromid,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Alk.; blaucarmoisinrothe Nadelchen.

$\text{HO.Cr}_2.10\text{NH}_3.5\text{NO}_3.\text{H}_2\text{O}$ , carminrothes Krystallpulver, zersetzlich, auch im Dunkeln, llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , unlösl. in verd.  $\text{HNO}_3$ . Frisch bereitete Lsgn. geben Niederschläge mit: HCl (unvollständig), HBr,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{Na}_2\text{HgCl}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; keine mit:  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HAuCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ .

**Basische Salze.**  $\text{HO.Cr}_2.10\text{NH}_3.\text{OH.Br}_4.\text{H}_2\text{O}$  aus neutralen Salzen, verd.  $\text{NH}_3$  und Alk.; violettrothe, stark glänzende Blätter, verliert  $\text{H}_2\text{O}$  über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , reagirt schwach alkalisch, gibt mit HBr neutrales Salz, aber nicht wie Rhodosalze mit  $\text{NH}_4\text{Br}$ .

$\text{HO.Cr}_2.10\text{NH}_3.\text{OH}(\text{S}_2\text{O}_6)_2.2\text{H}_2\text{O}$ . Man fügt zu roth gewordener Lsg. von Rhodobromid in  $\text{NH}_3$  eine Lsg. von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ ; grosse, dunkelviolette Nadeln, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , llösl. bei Gegenwart von wenig HCl. Verwandelt sich bei langem Erhitzen auf  $100^\circ$  in violette Pseudomorphosen, aus deren Lsg. in konz. HCl beim Stehen Chlorotetraminchlorid sich abscheidet.

**Rhodosochromverbindungen. Rhodosochromchlorid**  $(\text{HO})_3(\text{Cr}_2 \cdot 6 \text{NH}_3)$ .

$\text{Cl}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} = \text{ClNH}_3 \cdot \text{HO} > \text{Cr} - \text{O} - \text{Cr} < \overset{\text{IV}}{\text{OH}_2} - \text{Cl}$   
 $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl}$  (Jørgensen, J. pr. 45. 260, 274). MG. berechnet 364,5, gefunden im Mittel 356 (Petersen, O. 10. 583). Das zur Darstellung des Luteochromchlorids dienende Gemenge von  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_3$  bildet, wenn die Lsg. immer mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ges. in gut verschlossenen Flaschen längere Zeit bei gewöhnlicher T. stehen bleibt, für je 80 g ursprünglich verwendetes  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  nach vier Monaten 12 g, nach einem Jahr 34 bis 36 g und nach vier Jahren noch beträchtlichere Mengen des Salzes. Wahrscheinliche Bildungsgleichung:  $2(\text{Cr} \cdot 6 \text{NH}_3)\text{Cl}_3 + 5 \text{H}_2\text{O} = (\text{HO})_3(\text{Cr}_2 \cdot 6 \text{NH}_3)\text{Cl}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{NH}_4\text{Cl} + 3 \text{NH}_3$ . Der von den Kryst. des Salzes durchsetzte Salmiak wird nach Abgiessen der Reaktionsflüssigkeit durch wiederholtes Schütteln mit nicht zu viel salzsaurem  $\text{H}_2\text{O}$  weggelöst, das Rhodosochlorid mit verd.  $\text{HCl}$  (1:3) salmiak-, mit Alk. säurefrei gewaschen, zur vollständigen Reinigung nochmals in schwach  $\text{HCl}$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gefällt und gewaschen wie oben. Mikroskopische, schief abgeschnittene, oft rhomboëdrische Prismen, rein karmoisinroth, durchsichtig. Verliert neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  langsam 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , zersetzt sich bei  $100^\circ$  und hinterlässt unter Verlust von 22% seines Gewichtes einen dunkelblaugrauen Rückstand. Bei  $18^\circ$  lösen 10,6 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  1 Thl. Salz mit prachtvoller rother Farbe. Bei längerem Stehen in der Kälte, vollständig und rasch beim Kochen scheidet die Lsg. alles Cr als  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  ab. Konz.  $\text{HBr}$  oder  $\text{NH}_4\text{Br}$  und  $\text{NH}_4\text{J}$  füllen Rhodosobromid und -jodid, verd.  $\text{HNO}_3$  sehr vollständig das Nitrat, 0,5 bis 1 Vol. halbverd.  $\text{HCl}$  das unveränderte Chlorid fast vollständig, verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Alk. das saure Sulfat, Ammoniumsulfatlsg. (1:5) nach Rühren mit dem Glasstabe neutrales Sulfat aus der wässrigen Lsg.

Ferner bewirken vollständige oder annähernd vollständige Fällung:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{CNS}$ ,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  und  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , reichlichen Niederschlag:  $\text{HAuCl}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_3\text{P}_2\text{O}_7$  (Ueberschuss löst wieder),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  nur nach Zusatz von wenig  $\text{NH}_3$ .

Bestimmend für die Auffassung der Konstitution ist die Bildung von Chlorotetraminchlorid beim Kochen von Rhodosochlorid mit halb verd.  $\text{HCl}$  in der durch die nachfolgende Gleichung geforderten Menge:  $(\text{HO})_3\text{Cr}_2 \cdot 6 \text{NH}_3 \cdot \text{Cl}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{HCl} = \text{Cl} \cdot (\text{Cr} \cdot 4 \text{NH}_3 \cdot \text{OH}_2) \cdot \text{Cl}_2 + \text{CrCl}_3 + 2 \text{NH}_4\text{Cl} + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Das nach Jørgensen's Konstitutionsformel zu erwartende zweite Spaltungsprodukt  $\text{ClNH}_3 \cdot \text{HO} > \text{Cr} \cdot \text{Cl}$  tritt hier nur in Form seiner Zersetzungsprodukte auf.

$(\text{HO})_3(\text{Cr}_2 \cdot 6 \text{NH}_3)\text{Cl}_3 \cdot 2 \text{AuCl}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , rothbraune, bis 0,5 cm lange Nadeln.

$(\text{HO})_3(\text{Cr}_2 \cdot 6 \text{NH}_3) \cdot \text{Cl}_3 \cdot \text{PtCl}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , mikroskopische Nadeln, röther als das nachfolgende Salz.

$2[(\text{HO})_3(\text{Cr}_2 \cdot 6 \text{NH}_3)\text{Cl}_3] \cdot 3 \text{PtCl}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , mikroskopische, blassrothe Nadeln.

$(\text{HO})_3(\text{Cr}_2 \cdot 6 \text{NH}_3)\text{Br}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  gleicht dem Chlorid.

$(\text{HO})_3(\text{Cr}_2 \cdot 6 \text{NH}_3)\text{J}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , mikroskopische, karmoisinrothe Prismen.

$2[(\text{HO})_3(\text{Cr}_2 \cdot 6 \text{NH}_3)\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , glänzend kryst., karmoisinrother Niederschlag, durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Alk. aus dem Chlorid gefällt.

$2[(\text{HO})_3(\text{Cr}_2.6\text{NH}_3)].3\text{SO}_4.2\text{H}_2\text{O}$  aus dem vorhergehenden durch Waschen mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  oder aus dem Chlorid durch Fällung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; glänzend kryst., karmoisinrother Niederschlag oder blasskarmoisinrothe Pseudomorphosen nach dem sauren Sulfate.

$2[(\text{HO})_3(\text{Cr}_2.6\text{NH}_3)].3\text{CrO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ , rothbrauner, glänzender Niederschlag.

**Rhodosochrompersulfid**  $[(\text{HO})_3(\text{Cr}_2.6\text{NH}_3)]_2\text{S}_{11}.4\text{H}_2\text{O}$  wird aus dem Chlorid und stark rothgelbem Schwefelammonium als gelber, undeutlich kryst. Niederschlag gefällt. Mischt man vorerst die Lsg. des Chlorids mit viel gewöhnlichem und setzt dann gelbes Schwefelammonium tropfenweise zu, so entsteht das Persulfid als grobkryst., rothbraune bis zinnoberrothe Fällung.

$[(\text{HO})_3(\text{Cr}_2.6\text{NH}_3)]_2.\text{C}_2\text{O}_4.4\text{C}_2\text{O}_4\text{H}$ , kleine, glänzende, sehr scharf ausgebildete, kurze, schiefe, rhomboëdrische Prismen und Tafeln, karmoisinroth; verschieden von einem früher von Cleve (Bihaug Sv. Vetensk. Akad. 6. Nr. 4. 24) beschriebenen hochrothen, sauren Oxalate  $(\text{HO})_3(\text{Cr}_2.6\text{NH}_3).3\text{C}_2\text{O}_4\text{H}$ , welches aus einem durch  $\text{HCl}$  entstandenen Zersetzungsprodukte des Chlorotetraminchromchlorids dargestellt worden war.

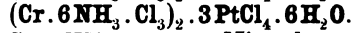
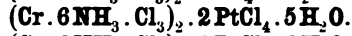
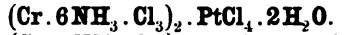
**Luteochromverbindungen** (Jørgensen, J. pr. [2] 29. 409; 30. 1) entstehen aus Lsgn. von  $\text{CrCl}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in  $\text{NH}_3$  bei niederer T. und Ausschluss von Luft. Man reduziert 80 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  durch 100 g Alk. und 250 g höchst konz.  $\text{HCl}$  und weiterhin unter Luftabschluss durch  $\text{Zn}$ . Die blaue Lsg. wird in 700 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und 750 ccm  $\text{NH}_3$  (SG. 0,91) gedrückt und die vollgefüllte, mit Gasableitungsröhre für den entstehenden  $\text{H}$  versehene Flasche gut gekühlt. Nach 24 Stunden hat sich Salmiak und Luteosalz abgeschieden. Man extrahirt die Kryst. mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  und fällt die Auszüge mit  $\text{HNO}_3$ . Ausbeute 40 g, doch können aus den Mutterlaugen noch 10 g durch Füllen mit Alk. etc. gewonnen werden. Entsteht auch in geringer Menge aus  $\text{CrCl}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_3$  und J. Das Nitrat verträgt in Lsg. kurzes Kochen besser, wenn etwas  $\text{HNO}_3$  zugegen. Konz.  $\text{HNO}_3$  zersetzt es.  $\text{NH}_3$  zersetzt es selbst beim Kochen nur langsam, auch  $\text{NaOH}$  wirkt auf Luteosalze schwieriger, als auf die übrigen Chromaminbasen. Wässrige Lsgn. des Nitrates geben Fällungen mit konz.  $\text{HBr}$ ,  $\text{HJ}$ ,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{HAuCl}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{KJ}$ ,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Das Chlorid gibt schon in der Kälte mit  $\text{HCl}$  Purpureosalz, das Bromid schwieriger, das Jodid mit  $\text{HJ}$  nicht. Aus Bromid und  $\text{Ag}_2\text{O}$  wird eine gelbe Lsg. von Luteochromhydrat erhalten, die stark alkalisch reagirt.  $\text{CO}_2$  aus der Luft absorbirt und Metallsalze fällt. Durch Alk.-Ae. entsteht eine undeutlich kryst. Fällung.

Sämmtliche Luteosalze entsprechen — auch in Krystallform und  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt — den Roseosalzen. nur enthalten sie statt chemisch gebundenem  $\text{H}_2\text{O}$  1 Mol.  $\text{NH}_3$ .

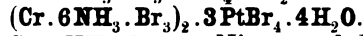
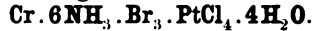
$\text{Cr}.6\text{NH}_3.\text{Cl}_3.2\text{H}_2\text{O}$ , am besten durch Zersetzung des  $\text{HgCl}_2$ -Doppelsalzes mit  $\text{H}_2\text{S}$  erhalten; gelbe Kryst., verwittert leicht, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , gibt mit konz.  $\text{HCl}$  schon in der Kälte Chloropurpureosalz.

$\text{Cr}.6\text{NH}_3.\text{Cl}_3.\text{HgCl}_2$  aus Nitrat.  $\text{HCl}$  und  $\text{HgCl}_2$ : unlösl. in  $\text{HCl}$ , unlösl. in Alk.

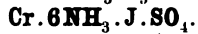
$\text{Cr}.6\text{NH}_3.\text{Cl}_3.3\text{HgCl}_2.2\text{H}_2\text{O}$  aus obigen und  $\text{H}_2\text{O}$ .



$\text{Cr. } 6\text{NH}_3 \cdot \text{Br}_3$  aus Nitratslg. und HBr: orangegelber, mikrokryst. Niederschlag.

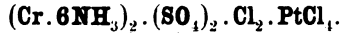


$\text{Cr. } 6\text{NH}_3 \cdot \text{J}_3$  aus Nitrat und KJ: unlösl.



$\text{Cr. } 6\text{NH}_3 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_6$ ;  $\text{Cr. } 6\text{NH}_3 \cdot \text{Co}(\text{CN})_6$ ;  $\text{Cr. } 6\text{NH}_3 \cdot \text{Cr}(\text{CN})_6$ , gelbe Niederschläge.

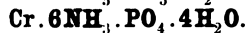
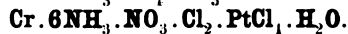
$(\text{Cr. } 6\text{NH}_3)_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  aus Hydrat (s. o.),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Alk.; grosse, gelbe Nadeln, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , unlösl. in Alk. Verliert über  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $4\text{H}_2\text{O}$ .



$\text{Cr. } 6\text{NH}_3 \cdot (\text{NO}_3)_3$ . Darstellung s. o. Kleine, quadratische Pyramiden, gibt mit 35 bis 40 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  eine orangegelbe Lsg.

Saures Nitrat.  $\text{Cr. } 6\text{NH}_3 \cdot (\text{NO}_3)_3 \cdot \text{HNO}_3$  (beschrieben: Jörgensen, J. pr. 44. 65).

$\text{Cr. } 6\text{NH}_3 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{NO}_3$  aus Nitrat und verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



$\text{Cr. } 6\text{NH}_3 \cdot \text{NaP}_2\text{O}_7 \cdot 11\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , fast unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ueber Kaliumamidochromat vergl. bei Cr und K; über Chromat-ammoniakverbindungen bei Cr und Zn, Cd, Cu, Ag und Hg.

**Chrominitrat**  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$  mit 19,02  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 40,50  $\text{N}_2\text{O}_5$  und 40,48  $\text{H}_2\text{O}$ . Durch Kochen von überschüssigem Chromhydroxyd mit  $\text{HNO}_3$  entstehen grüne Lsgn. von basischem Salz. Durch Zusatz von  $\text{HNO}_3$  werden sie rasch blauviolett. Kryst. nur langsam und aus stark  $\text{HNO}_3$ -haltender Lsg. Purpurfarbene, schief-rhombische Prismen, lösl. in Alk., schmilzt bei  $36,5^\circ$ , gibt bei  $100^\circ$  erst eine grüne, zähe Masse von  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , dann eine spröde, braune, schwammige, die mit  $\text{H}_2\text{O}$  eine braune Lsg. von Chromnitrat und Chromat gibt (Ordway, Sill. Am. J. [2] 9. 30).

**Basische Salze.**  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2\text{OH}$  und  $\text{CrNO}_3(\text{OH})_2$ , grüne, amorphe Körper; vergl. Löwel, Ordway, Schiff (A. 124. 170), Siewert (A. 126. 99).

$\text{Cr}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}$  durch Lösen von  $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl}$  in  $\text{HNO}_3$  erhalten; grün, amorph. Gibt beim Erhitzen  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$  und  $\text{HNO}_3$  (Schiff, A. 124. 177).

$\text{Cr}(\text{NO}_3)\text{Cl}_2$  durch Auflösen von  $\text{CrCl}_2(\text{OH})$  in  $\text{HNO}_3$  und Einengen; amorphe Blättchen, hygroskopisch lösl. in Alk. Gibt beim Erhitzen  $\text{NO}_2\text{Cl} + \text{CrO}_2\text{Cl}_2$  (?) (Schiff, A. 124. 177).

$\text{Cr}(\text{NO}_3)\text{SO}_4$  als braunes und als grünes amorphes Salz durch Auflösen von basischem Sulfat in  $\text{HNO}_3$  erhalten.  $\text{BaCl}_2$  fällt erst beim Kochen (Schiff, A. 124. 174).

## Chrom und Phosphor.

**Chromphosphid**, Phosphorchrom  $\text{CrP}$  mit 62,68 Cr und 37,32 P, wird durch Reduktion von Chromphosphat im Kohletiegel (Berzelius) erhalten. Man erh.  $\text{CrCl}_3$  im  $\text{PH}_3$ -Strom (Rose, P. A. 24. 333) oder  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  im P-Dampf. Letztere Reaktion wird in einem einseitig geschlossenen, schwer schmelzbaren Glasrohre ausgeführt, sie erfolgt unter Feuererscheinung (Martius, A. 109. 83). Graues Pulver, im Sefström'schen Ofen zu spröden, harten, eisengrauen, metallähnlichen Kugeln schmelzbar. Verbrennt in O, auch in Cl. Gibt mit KOH (erst beim Glühen) H, nicht  $\text{PH}_3$  (Martius). Unlös. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Säuren.

**Chromihypophosphit**  $\text{Cr}_2\text{O}(\text{H}_2\text{PO}_2)_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ , dunkelgrün, amorph, verliert bei  $100^\circ$  mehr als 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  und ist dann unlös. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Wurtz, A. ch. [3] 16. 196).

**Chromphosphit** (vergl. Rose, P. A. 9. 40).

**Chromophosphat**  $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ , blauer, gelatinöser Niederschlag, lösl. in Säuren (Moissan, A. ch. [5] 25. 415).

**Chromiorthophosphat**: **Violettes**  $\text{CrPO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  aus  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und Ueberschuss von Chromalaun; voluminöser, beim Stehen kryst. werden-der Niederschlag, verliert bei  $100^\circ$   $3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  und wird grün (Rammelsberg, P. A. 68. 383). Wird auch grün durch konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{PCl}_3$  (Étard, C. r. 84. 1091). Sehr wlös. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$ , daher zur quantitativen Abscheidung von Cr empfohlen (Carnot, C. r. 94. 1313; vergl. auch Bloxam, Ch. N. 52. 194).

**Grünes Orthophosphat**  $\text{CrPO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  wird mit Ueberschuss von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Rammelsberg, P. A. 68. 383) erhalten; unlös. in Essig-, aber lösl. in verd. Mineralsäuren, auch in Alkalien. Die alkalische Lsg. gibt beim Kochen eine Fällung (Dowling und Plunkett, Chem. J. 1858. 220; vergl. Kämmerer, Fr. 12. 375). Bloxam (Ch. N. 52. 194) findet  $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

**Saures Chromiorthophosphat**  $\text{CrH}_3(\text{PO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , asymmetrische Kryst. (gem. Haushofer, Z. f. Kryst. 7. 263).

**Chromipyrophosphat**  $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ , Niederschlag (Schwarzenberg, A. 65. 149). Die Fällung aus Chromisalz löst sich im Ueberschuss von  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Diese Lsg. wird durch Schwefelammonium nicht verändert (Persoz, A. 65. 170).

**Natriumchromipyrophosphat**  $\text{NaCrP}_2\text{O}_7$  wird durch Schmelzen von  $\text{Na.NH}_4\text{HPO}_4$  mit  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  erhalten (Wallroth, B. 16. 3059).

**Chromimetaphosphat**  $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ , durch Auflösen von Hydroxyd in überschüssiger Phosphorsäure, Verdampfen und Erhitzen auf  $316^\circ$ : schön grün, unlös. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Säuren (Madrell, Mem. chem. Soc. 3. 273). Durch Schmelzen von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mit  $\text{HPO}_3$  in orthorhombischen, durchsichtigen Kryst. (Hautefeuille und Margottet, C. r. 96. 849). Durch Erhitzen von Sulfat mit  $\text{HPO}_3$ ; grün vom SG. 2,974 (Johnson, B. 22. 978). Chromiphosphate werden als Pigmente benutzt.

**Arnaudon's Grün**, durch Erhitzen von 128 Thln.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (manchmal auch mit Arseniat) und 149 Thln.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  auf 170 bis  $180^\circ$  und



Auswaschen mit  $\text{H}_2\text{O}$ . Auch bei künstlichem Lichte grün. widersteht Säuren und Alkalien (Rép. chim. appl. 1. 201).

**Plessy's Grün**, durch Kochen einer Lsg. von Knochenerde in  $\text{HCl}$  mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und Zucker (D. 167. 397; vergl. Köthe, D. 214. 59).

## Chrom und Arsen.

**Chromiarsenit**  $\text{CrAsO}_3$ , durch längeres Kochen der anfangs klaren, grünen Lsg. von  $\text{CrO}_3$  und  $\text{As}_2\text{O}_3$  erhalten; dunkelgrünes Pulver (Neville, Ch. N. 34. 220). Violette Chromisalzlg. wird durch  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  oder Arseniat grün (Étard, vergl. S. 547).

**Chromipyoarseniat**  $\text{Cr}_4(\text{As}_2\text{O}_7)_3$ , durch Schmelzen von  $\text{NaAsO}_3$  oder  $\text{KAsO}_3$  mit wenig  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  erhalten; grüne Prismen, unlösl. in verd. Säuren (Lefèvre, C. r. 111. 36).

**Kaliumchromarseniat**  $\text{K}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_3$ , durch Schmelzen von  $\text{KAsO}_3$  mit mehr als 7%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  erhalten; transparente, grüne Prismen.

**Natriumchromarseniat**  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_3$  analog dem vorigen (Lefèvre).

**$3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$** . Man mischt Lsgn. von  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  und  $\text{As}_2\text{O}_3$ , wäscht die entstehende, grüne Gallerte mit  $\text{H}_2\text{O}$  und trocknet bei  $100^\circ$  (Schweizer, J. pr. 39. 267).

**Chromisulfarsenit**, schmutziggelbe Fällung, schmilzt unter Abgabe von  $\text{As}_2\text{O}_3$ , einen As-, S- und Cr-haltenden Rückstand hinterlassend.

Das **Sulfarseniat** ist eine schmutziggelbe Fällung (Berzelius).

## Chrom und Kohlenstoff.

**Chromkarbid** scheint bei Reduktion von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  durch C neben Cr zu entstehen (Deville). Von Deville und Debray (A. ch. [3] 56. 408) gelegentlich der Reduktion von Cr-haltendem Rutheniumhydroxyd im Kohletiegel erhalten. Glänzende Kryst. Gautier und Hallopeau (C. r. 108. 111) erhielten durch Glühen von Cr in  $\text{CS}_2$ -Dampf  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  neben in Königswasser unlösl. Chromkohlenstoff.

**Chromokarbonat**  $\text{CrCO}_3$ , grauer, amorpher Niederschlag, unlösl. in  $\text{CO}_2$ -haltendem  $\text{H}_2\text{O}$ , gibt beim Glühen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und CO (Moissan, A. ch. [5] 25. 414).

**Chromoacetat** vergl. bei  $\text{CrCl}_2$ ; **Chromooxalat**  $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}$  ist ein kryst. Pulver, Moissan).

**Chromikarbonate**, aus Chromisalzen und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  erhaltene Niederschläge:

**$4\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$**  (Berzelius, Lehrb.).

**$2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$**  (Langlois, A. ch. [3] 48. 502).

**$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$**  (Lefort, C. r. 27. 269; Wallace, Chem. Gaz. 1858. 410).

**$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2$**  (Parkmann, Sill. Am. J. [2] 34. 321).

Chromikarbonat löst sich, wenn frisch gefällt, im Ueberschuss von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  etwas auf, auch in  $\text{KHCO}_3$ . Beim Abkühlen scheidet sich

ein Doppelsalz ab (Berlin, siehe Gmelin-Kraut, VI. Aufl. II. 2. 346), in überschüssigem Borax lösl. (vergl. Hebbeling, Ch. C. 1870. 122).

**Chromicyanid**  $\text{Cr}(\text{CN})_3$ , blaugrüner Niederschlag. Kann im H-Strom ohne Zersetzung bis zum Rothglühen erh. werden. Llösl. in Säuren, lösl. im Ueberschuss von  $\text{CrCl}_3$ , auch allmählich in KCN unter Bildung von  $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$  (Berzelius, Jahresber. 25. 307).

[**Chromoxycyanid?** Rawson (Ch. N. 59. 184; B. 1889); **Chromiferrocyanid**, Stridsberg (J. 1864. 304); vergl. Kaiser (A. Suppl. 3. 163).]

**Chromicyankalium**  $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$ . Zur Darstellung werden 50 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  mit 50 ccm Alk. und 200 ccm konz. HCl reduziert, auf dem Wasserbade abgedampft, mit  $\text{NH}_3$  gefällt, das feuchte Hydroxyd wird gewaschen, in Essigsäure gelöst, die Lsg. abgedampft, auf 250 ccm verd. und allmählich in eine kochende Lsg. von 200 g KCN (von 98%) in 600 g  $\text{H}_2\text{O}$  gegossen, filtr., und in einem Kolben auf etwa 600 bis 700 ccm verdampft. Nach 12 Stunden scheidet sich eine grosskryst. Masse ab, die in 4 Thln. kochendem  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und stark gekocht wird. Man filtr. im Warmwassertrichter von ausgeschiedenem Chromhydroxyd und lässt kryst. Die Mutterlauge gibt beim Kochen nochmals Hydroxyd und Kryst. Ausbeute 45 g (Christensen, J. pr. [2] 31. 165). Man digerirt Chromoacetat (vergl. S. 537) mit KCN-Lsg., löst nach 8 Tagen in  $\text{H}_2\text{O}$ , filtr. und reinigt durch Kryst. (Moissan, C. r. 93. 1079, welcher das Salz als  $\text{K}_4\text{Cr}(\text{CN})_6$  beschrieb, vergl. Christensen l. c.). Von Kaiser (A. Suppl. 3. 163) erhalten durch Digestion von Chromalaun mit reinem KCN. Hellgelbe, monokline Kryst., isomorph mit  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  (Kopp, Kaiser l. c.), lösl. in 3,24 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  (Kaiser), 3,23 (Moissan), unlösl. in absolutem Alk. Die wässerige Lsg. lässt sich ohne Zersetzung, auch mit Alkalien, kochen (Kaiser). Sie ist inaktiv gegen polarisirtes Licht und zeigt mehrere Absorptionsstreifen (Moissan). Es schmeckt ähnlich  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  und scheint nicht giftig zu sein. Bei der Elektrolyse entsteht Chromicyanid, H und KOH. Verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entwickelt HCN, konz. CO (Moissan). Beim Glühen bleibt ein Cr-, N-, C-haltender unlösl. Körper (Kaiser). Durch Weinsäure und Eindunsten entsteht ein amorpher Körper (Kaiser). Färbungen der durch Metallsalze erhaltenen Niederschläge: Mn, Cd weiss, Zn gelbweiss, Co fleischfarben, Ni blaugrün, FeO roth, Cu blau, Ag gelb (Kaiser, Moissan). Elektrisches Leistungsvermögen: Walden (Z. f. phys. Ch. 2. 49).

**Chromicyanammonium**  $(\text{NH}_4)_3\text{Cr}(\text{CN})_6$  aus Pb-Salz und  $\text{NH}_3$  erhalten; zersetzlich (Kaiser).

**Chromicyankupfer**  $\text{Cu}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$  wird durch  $\text{H}_2\text{S}$  oder  $\text{SO}_2$  in eine rothe Verbindung umgewandelt (Kaiser).

**Chromicyansilber**  $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$ , unveränderlich am Licht, nur lösl. in KCN (Kaiser).

**Chromicyaneisen**  $\text{Fe}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 + 20\text{H}_2\text{O}$ , rother Niederschlag (Kaiser), ockerartig (Moissan), gibt mit NaOH geschüttelt eine schönrothe Lsg. (Kaiser).

**Chromocyankalium**  $\text{K}_4\text{Cr}(\text{CN})_6$ . Man digerirt feuchtes Chromoacetat (vergl. bei  $\text{CrCl}_3$ ) mit KCN-Lsg. (1:4) unter Kühlung und vollständigem Luftabschluss und trägt noch festes KCN ein. Es scheidet sich

als dunkelblauer, kryst. Niederschlag ab. Die Mutterlauge gibt beim Abdampfen an der Luft Chromicyankalium (Christensen, J. pr. [2] 31. 170; vergl. Descamps, A. ch. [5] 24. 178). Blaue Kryst., unlösl. in Alk., Petroleum, Chloroform etc. Gibt mit  $\text{H}_2\text{O}$  eine rothe Lsg., die durch  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{ZnCl}_2$  röthlich, durch Pb-Salze gelb, durch  $\text{HgCl}_2$  blaugrün, durch  $\text{FeSO}_4$  roth gefällt wird. Die Salze sind höchst unbeständig. Durch Einleiten von NO und Zusatz von Alk. werden gelborangefarbene Kryst. (Nitroprussidverbindungen?) erhalten (Descamps l. c.).

**Chromisulfocyanat**  $\text{Cr}(\text{CNS})_3$  wird durch Auflösen von frischgefälltem Chromhydroxyd in HCNS und Verdunsten als grauer, amorpher Körper erhalten. Löst sich in  $\text{H}_2\text{O}$  mit grünvioletter Farbe, die Lsg. wird beim Erwärmen sofort intensiv grün. Beim Erhitzen bleibt  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  zurück (Clasen, J. pr. 96. 351).

**$\text{K}_2\text{Cr}_2(\text{CNS})_6 + 4\text{H}_2\text{O}$** . Durch Vermischen der mässig konz. Lsgn. von 6 Thln. KSCN und 5 Thln. Chromalaun, zweistündiges Kochen, Fällung des  $\text{K}_2\text{SO}_4$  mit Alk. und Umkrystallisiren aus Weingeist. Dunkle, fast schwarze Kryst., im durchfallenden Licht rubinroth, beim Erhitzen dunkler werdend. Bei  $110^\circ$  entweicht das  $\text{H}_2\text{O}$ . Löst sich in 0,72  $\text{H}_2\text{O}$  oder 0,94 Weingeist. Die wässrige Lsg. ist roth, nach dem Kochen grün, wird aber in der Kälte alsbald wieder roth. Wird in der Kälte nicht zersetzt durch verd. HCl oder NaOH (Rösler, A. 141. 185). SG. 1,7107 bei  $16^\circ$  (Clarke, J. 1877. 43).

**$\text{Na}_2\text{Cr}_2(\text{CNS})_6 + 7\text{H}_2\text{O}$**  aus Chromisulfat und NaCNS (vergl. Rösler); dünne Blättchen.

**$\text{Ba}_3\text{Cr}_2(\text{CNS})_{12} + 16\text{H}_2\text{O}$**  aus Chromichlorid und  $\text{Ba}(\text{CNS})_2$ .

**$\text{Ag}_3\text{Cr}_2(\text{CNS})_6$** , braunrother, sehr voluminöser Niederschlag, unlösl. in  $\text{NH}_3$ , in  $\text{HNO}_3$ , aber lösl. in KCN.

**$\text{Pb}_3\text{Cr}_2(\text{CNS})_{12} + 4\text{Pb}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$** , rosarother Niederschlag, welcher durch Waschen mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  übergeführt wird in

**$\text{Pb}_2\text{Cr}_2(\text{CNS})_{10} + 4\text{Pb}(\text{OH})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$** ; orangegeb. gibt beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  Bleichromit und Rhodanblei (Rösler).

**Chromammoniumsulfocyanate** von Morland (Soc. Q. J. 13. 352) und Reinecke (A. 126. 113) siehe Diaminchromrhodanidreihe S. 553.

## Chrom und Wismuth.

**Wismuthchromate.**  **$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CrO}_3$**  wird aus Nitrat und  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  erhalten; orangerother, kryst. werdender Niederschlag. Gibt beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$ :

**$3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CrO}_3$**  (Löwe, J. pr. 67. 288, 463). Bei Gegenwart von mehr oder weniger Alkali oder Säure erhielt Muir (Soc. 1876. 144; 1877. 24, 645) ausser diesem Salz noch:  **$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$** ;  **$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$** ;  **$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$** ;  **$3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{CrO}_3$** ;  **$5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{CrO}_3$** ; gelbe oder rothe, unlösl., theilweise kryst. Körper.

## Chrom und Zinn.

Vergl. auch bei  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  S. 531.

$\text{SnCr}_2\text{S}_4$  vergl. bei  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{S}_4$  S. 576.

Ueber Sn-haltige Chrompigmente, welche in der Porzellanmalerei zu rothen und lila Tönen verwendet werden (Pinkcolour, Pinkfarbe), siehe Leykauf (J. pr. 19. 127), Malagutti (A. ch. 61. 433) und Petrick (D. 284. 93).

## Chrom und Kalium.

**Kaliumtetrachromat**  $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ . Man löst  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in warmer  $\text{HNO}_3$  vom SG. 1,41 und lässt erkalten. Braunrothe Krusten aus rhombischen Täfelchen, SG. 2,649 bei  $11^\circ$ , S.  $215^\circ$ , nicht zerfliesslich, wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt (Jäger und Krüss, B. 22. 2028; vergl. Siewert, Z. f. ges. Naturw. 19. 15 und Schwarz, D. 186. 31). Identisch mit Darmstädter's (B. 4. 117) Kaliumnitrochromat (Wyruboff, Bl. [2] 35. 162).

**Kaliumtrichromat**  $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$  wird aus Dichromat und  $\text{HNO}_3$  vom SG. 1,19 erhalten. Man lässt zunächst  $\text{KNO}_3$  auskryst. und giesst dann ab (Jäger und Krüss, B. 22. 2028; vergl. Siewert l. c.; Wyruboff, Bl. [2] 35. 162; Bothe, J. pr. 46. 184). Auch aus Dichromat und Chromsäure (Hauer, A. W. 39. 439), am besten aus heisser, konz. Lsg. (Jäger und Krüss). Tiefrothe, monokline Prismen. Gemessen (Naumann, siehe Bothe, auch Wyruboff), SG. 2,676 (Schröder, A. 174. 249); 2,648. Llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ . Zersetzt sich beim Umkryst., schmilzt bei  $250^\circ$  (Jäger und Krüss), bei 145 bis  $150^\circ$  (Siewert).

## Kaliumdichromat.

Roths, auch saures chromsaures Kali, Kaliumpyrochromat.

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ : MG. 293,78 <sup>1)</sup>; 100 Thle. enthalten 32,00  $\text{K}_2\text{O}$ ,  
 68,00  $\text{CrO}_3$ .

7

**Darstellung.** Sehr fein gepulverter Chromeisenstein wird nach dem ältesten Verfahren mit  $\text{KNO}_3$  geschmolzen, um ein Chromat zu erzeugen, jetzt benutzt man zur Oxydation den O der Luft bei Gegenwart von Basen (Stromeyer, Rusegger's Reisen 4. 578). Man mischt 100 Chromit (von 35%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) mit 90  $\text{CaCO}_3$  oder 50  $\text{CaO}$  in rotirendem Fasse und erh. durch 9 bis 10 Stunden in 50 mm hoher Schicht im Flammofen. Man behandelt mit  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und verwendet die Lsg. von  $\text{CaCr}_2\text{O}_7$  zur weiteren Darstellung von Chromaten (Jacquelin, D. 106. 405; 107. 134; 131. 136). — Man mischt 700  $\text{CaO}$ ,

<sup>1)</sup> Minimum.

225  $K_2CO_3$ , 450 Chromit und röstet etwa 4 Stunden. Die Schmelze gibt mit  $H_2O$  und  $K_2SO_4$  eine Lsg. von  $K_2CrO_4$ , die durch  $H_2SO_4$  in  $K_2Cr_2O_7$  verwandelt wird. Letzteres wird durch Kryst. gereinigt, das gebildete  $K_2SO_4$  kehrt in den Prozess zurück (Atcherley, Hofmann's Bericht über die chem. Ind. 1. 725). Der Zusatz von  $H_2SO_4$  zu  $K_2CrO_4$  muss so geregelt werden, dass nur  $K_2SO_4$ , nicht  $KHSO_4$  entsteht (vergl. Walberg, Muspratt, IV. Aufl. 2. 657). Ueber Verwandlung von Chromat in Dichromat durch  $CO_2$  unter Druck vergl. Pontius (D. 1883. 435). — Man calcinirt 6 Thle. Chromit (44%), 3 Thle. Soda und 3 Thle. Kreide im Flammofen, laugt systematisch aus und dampft zur Kryst. ein. Das gewonnene  $Na_2CrO_4 + 10H_2O$  kann durch  $H_2SO_4$  in Dichromat verwandelt werden, aus welchem man durch Abkühlen auf  $0^\circ$  fast alles  $Na_2SO_4$  entfernen kann (Walberg l. c.). — Tilghmann (B. 10. 220) mischt Chromit mit  $Ca(OH)_2$  und  $KCl$  oder  $NaCl$  und erh. unter Ueberleiten von Dampf bis zu Weissglut; Gorman (W. J. 1886. 347) erh. ein ähnliches Gemisch im überhitzten Dampf auf  $550$  bis  $850^\circ$  und gewinnt freiwerdende  $HCl$ . — Putter und Higgins (1883. D. P.) glühen mit Kalk und  $Na_2SO_4$  und verdampfen die mit  $HCl$  versetzte Lauge nach Entfernung von  $Na_2SO_4$  und  $NaCl$  im Vacuum. — Nach Putt (1884. E. P.) kann den Auslaugungsrückständen der gewöhnlichen Verfahren noch  $CrO_3$  durch Extraktion mit  $K_2CO_3$  unter Einleiten von  $CO_2$  entzogen werden. — Wird Chromeisenstein mit einer zur Bildung von Chromat hinreichenden Menge von  $CaO$  und  $\frac{1}{3}$  Aeq.  $CaCl_2$  zu Ziegeln geformt und calcinirt, so erfolgt nachher die Oxydation auch bei gewöhnlicher T. Sie ist gewöhnlich nach einem Monat beendet, wonach bei systematischer Auslaugung erst  $CaCl_2$ , dann  $CaCrO_4$  sich löst. Letzteres wird durch  $K_2SO_4$  in K-Salz verwandelt (Maignon, Vatel, Bl. [3] 5. 371). (Ueber technische Aufschliessung etc. vergl. noch Carvill, W. J. 1873. 404; Chrystal, W. J. 1886. 347; Römer, W. J. 1883. 435; Ward, D. 177. 239; Swindells, D. 122. 239; Rowell, B. 1887. 27; Drummond auch Gorman, B. 11. 1387; Segall, B. 1890. c. 216.) — Noch sei erwähnt Booth's Anreicherung des Chromerzes durch reduzierendes Rösten und Extraktion von Fe als  $FeSO_4$  (D. 131. 137); das Verfahren von Thomas (1884. E. P.) durch Reduktion des Fe und Cr im Hochofen mit Ueberschuss von C und heissem Wind und darauf folgende Behandlung in der Bessemerbirne mit basischem Futter. — Technische Wichtigkeit hat auch die Regenerierung des bei Oxydationen vielfach als Nebenprodukt abfallenden Chromalauns oder Chromchlorids. Man digerirt mit Magnesit, gewinnt durch Abdampfen der Lauge  $MgSO_4$  und  $MgK_2(SO_4)_2$ , während das gefällte Hydroxyd mit Kalk geglüht wird (Filzinger, D. 231. 93). Man digerirt Chromhydroxyd mit  $KOH$  und  $MnO_2$  (Donath, D. 248. 72). Heintzemann (1878. D. P.) verwendet Weldonschlamm.

Eigenschaften. Grosse, morgenrothe, vierseitige Tafeln oder Säulen. Triklin gem. (Schabus, A. B. 1850. 369; Wyrouboff, Bl. soc. min. 1880; optische Eigenschaften: Beer, P. A. 82. 429). Luftbeständig, verknistert beim Erhitzen lange vor Rothglut, schmilzt dann zu rother Flüss., die beim Erkalten gleiche Kryst. wie aus wässriger Lsg. gibt. Bei weiterem Erkalten zerfallen jedoch diese Kryst. zu Pulver (Mitscherlich, P. A. 28. 120). Bei Weissglut entsteht kryst.  $Cr_2O_3$ , O und  $K_2CrO_4$ .

SG. 2,603 (Karsten); 2,692 bei 3,9° (Schabus); 2,721 (Playfair und Joule); 2,721 (Schiff); 2,702, geschmolzen 2,751 und nachher zerfallen 2,677 (Schröder, B. 11. 2017). Spez. Wärme 0,1894 (Regnault); 0,186 (Kopp, A. Suppl. 3. 294). Lösungswärme ( $40\text{H}_2\text{O}$ ) bei 11,6° = -17020 cal. (Berthelot, C. r. 96. 399, 536); ( $825\text{H}_2\text{O}$ ) = -17169 (Feyerabend, Chem. Ind. 1878. 56); ( $400\text{H}_2\text{O}$ ) = -16700 (Thomsen, J. pr. [2] 17. 175); 17080 (Graham); 17060 cal. (Morges).

100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen bei:

0	10°	20°	30°	40°	50°	60°
4,6	7,4	12,4	18,4	25,9	35,0	45,0
4,97	8,5	13,1	—	29,1	—	50,5
70°	80°	90°	100°			
56,7	68,6	81,1	94,1	(Alluard, C. r. 59. 500)		
—	73,0	—	102,0	(Kremers, P. A. 92. 497).		

SG. einer Lsg., enthaltend 5,731%  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  = 1,0405, einer solchen mit 11,583% = 1,0847 bei 19,5° (Kremers, P. A. 96. 63). Ges. Lsg. kocht bei 104° (Kremers), 103,4° bei 718 mm (Alluard) und gibt bei -1° ein Kryohydrat (Guthrie, Phil. Mag. [4] 49. 18). Die Lsg. schmeckt bitter und metallisch und röthet Lackmus (Thomson).

Nach Rüdorff (B. 21. 3044) diffundiren  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ebenso wie  $\text{K}_2\text{CrO}_7$  unzersetzt durch Membranen, sind also auch in Lsg. als Dichromate anzunehmen.

$\text{H}_2\text{SO}_4$  scheidet nur dann  $\text{CrO}_3$  ab, wenn wenig  $\text{H}_2\text{O}$  zugegen ist (vergl. Traube, A. 66. 166; Schwarz, D. 186. 31). Durch Erhitzen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht O und Chromalaun (Balmain, Phil. Mag. J. 21. 42). Wird durch Reduktionsmittel ziemlich leicht angegriffen.  $\text{H}_2\text{S}$  gibt S und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;  $\text{SO}_2$  gibt Sulfat und Dithionat (Berthier). P reducirt im Sonnenlicht oder in der Wärme (Kopp, Ch. N. 9. 278), Mg reducirt langsam (Kern, Ch. N. 33. 236).  $\text{PCl}_3$  im zugeschmolzenen Rohr bei 166° bewirkt unvollständige Umsetzung zu Kaliumchlorochromat,  $\text{POCl}_3$ , Chromchromat und KCl (Michaelis, J. pr. [2] 4. 452).

### Kaliumchromat.

Gelbes, chromsaures Kali.

$\text{K}_2\text{CrO}_4$ : MG. 193,90<sup>1)</sup>; 100 Thle. enthalten 48,49  $\text{K}_2\text{O}$ , 51,51  $\text{CrO}_3$ .

Darstellung. Man neutralisirt  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und bringt zur Kryst. Man vermeide Gegenwart von  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , da dieses durch Kryst. nicht zu entfernen. — Auch durch Schmelzen von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  mit  $\text{KNO}_3$  (Kletzinsky, W. J. 1866. 209). — Aus  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  entsteht es neben  $\text{NH}_3$  und KCl (Étard, C. r. 85. 443). — Aus  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  erhält man neutrales Chromat und primäres Phosphat (Berthelot, C. r. 100. 209).

<sup>1)</sup> Minimum.

**Eigenschaften.** Citronengelbe, rhombische Kryst., isomorph mit  $K_2SO_4$  (gemessen, Mitscherlich, P. A. 18. 168; Brooke, Phil. An. 22. 120). Aus  $Na_2CO_3$ -haltender Lauge kryst. manchmal hexagonale Tafeln (Sénarmont). Ueber optische Eigenschaften vergl. Sénarmont (A. ch. [3] 33. 413), Grailich und Lang (A. W. 27. 21), Topsoë und Christiansen (P. A. Ergänzt. 6. 499). SG. 2,612 (Thomson), 2,705 (Kopp, A. Suppl. 3. 293), 2,721 (Schröder, A. 172. 279), 2,711 bis 2,733 bei  $3,9^\circ$  (Playfair und Joule), 2,691 (Schiff), 2,6651 bei  $0^\circ$ , 2,6603 bei  $20^\circ$ , 2,6311 bei  $100^\circ$  (Spring, B. 1882. 1940, auch bei anderen Tn.). Spez. Wärme 0,1851 (Regnault), 0,189 (Kopp, A. Suppl. 3. 294). Luftbeständig, färbt sich beim Erhitzen morgenroth, verknistert und schmilzt bei Glühhitze, dabei grünlichleuchtend (Berzelius). Lösungswärme ( $543H_2O$ )  $-5254$  cal. (Morges, C. r. 86. 1443),  $-5100$  (Graham).

100 Thle.  $H_2O$  lösen nach Alluard (C. r. 59. 500) bei:

$0^\circ$	$10^\circ$	$20^\circ$	$30^\circ$	$40^\circ$	$50^\circ$	$60^\circ$
58,90	60,92	62,94	64,96	66,98	69,00	71,02 Thle.
$70^\circ$	$80^\circ$	$90^\circ$	$100^\circ$			
73,04	75,06	77,06	79,10 Thle.			

100 Thle.  $H_2O$  lösen nach Nordenskjöld und Lindström (P. A. 136. 314) bei:

$0^\circ$	$10^\circ$	$27,37^\circ$	$42,1^\circ$	$63,6^\circ$	$93,6^\circ$	$106,1^\circ$
61,5	62,1	66,3	70,3	74,9	79,7	81,8 Thle.

SG. der Lsgn. nach Schiff (A. 110. 74, vergl. auch die Tabelle von Kremers, P. A. 96. 63) bei  $19,5^\circ$ :

SG.	$\frac{\circ}{K_2CrO_4}$	SG.	$\frac{\circ}{K_2CrO_4}$	SG.	$\frac{\circ}{K_2CrO_4}$	SG.	$\frac{\circ}{K_2CrO_4}$
1,0080	1	1,0925	11	1,1864	21	1,2921	31
1,0161	2	1,1014	12	1,1964	22	1,3035	32
1,0243	3	1,1104	13	1,2066	23	1,3151	33
1,0325	4	1,1195	14	1,2169	24	1,3268	34
1,0408	5	1,1287	15	1,2274	25	1,3386	35
1,0492	6	1,1380	16	1,2379	26	1,3505	36
1,0576	7	1,1474	17	1,2485	27	1,3625	37
1,0663	8	1,1570	18	1,2592	28	1,3746	38
1,0750	9	1,1667	19	1,2700	29	1,3868	39
1,0837	10	1,1765	20	1,2808	30	1,3991	40

Die Lsg. reagirt alkalisch, schmeckt bitter, kühlend und metallisch. Ges. Lsg. siedet bei  $104,2^\circ$  bei 718 mm (Alluard l. c.) und gefriert bei  $-12,5^\circ$  (Rüdorff), bei  $-11^\circ$  entsteht ein Kryohydrat mit etwa 19 Mol.  $H_2O$  (Guthrie, Phil. Mag. [4] 49. 18). Gefrierpunktserniedrigung: De Coppet (A. ch. [4] 24. 537), Raoult (C. r. 87. 167). Diffusion von Lsgn. in Gallerten: De Vries (R. 3. 375). Die Lsg. ist noch bei 1:40000 deutlich gelb (Thomson). Absorptionsspectrum: Vierordt (B. 5. 34), vergl. auch Sabatier (C. r.

103. 49), Krüss (B. 1882. 1243). Variation des Brechungsvermögens mit der T.: Fouqué (C. r. 64. 121). Unlös. in Alk., unlös. in flüss. HCl, doch färbt es diese roth (Gore, Phil. Mag. [4] 29. 541). Löst sich in ges. Lsg. von  $K_2SO_4$  fast so leicht, wie in reinem  $H_2O$ , dabei wird viel  $K_2SO_4$  abgeschieden (v. Hauer, J. pr. 103. 118). Ueber Zusammenkryst. von  $K_2SO_4$  und  $K_2CrO_4$  vergl. Rammelsberg (P. A. 91. 353), Groth (P. A. 133. 193).  $3,76 K_2CrO_4$  und  $96,24 KNO_3$  geben eine eutektische Mischung, die bei  $295^{\circ}$  schmilzt (Guthrie, Phil. Mag. [5] 17. 462). Gibt bei heftigem Glühen mit C oder CO:  $Cr_2O_3$  und  $K_2CO_3$  (vergl. Stammer, P. 82. 135). Beim Erhitzen mit S entsteht  $Cr_2O_3$ ; mit  $H_2S$  oder  $CS_2$ :  $Cr_2O_3$  und  $Cr_2S_3$  (s. d.). Wässrige Lsg. wird reduziert durch  $K_2S_5$  (zu Hydroxyd),  $K_2S_2O_3$  und KOH (Döpping, A. 46. 172),  $H_2S$  (erst brauner, dann grüner Niederschlag),  $SO_2$  (vergl. Berthier, A. ch. [3] 7. 77), durch organische Körper.  $K_2CrO_4$  gibt mit  $CO_2$  (Borsäure) und anderen schwachen, auch mit organischen Säuren  $K_2Cr_2O_7$  (vergl. hierüber Schweitzer, J. pr. 65. 173 und 571; Marguerite, J. Pharm. [3] 27. 21), auch mit  $NH_4Cl$  (Woodcock, Soc. [2] 9. 785), mit festem  $CuSO_4$ ,  $AgNO_3$ ,  $HgNO_3$ , neben basischem Chromat (Meyers, B. 6. 141).

**Kaliumchlorochromat** („Peligot's Salz“, Bichromat des Chlorkalium)  $KCrO_3Cl$  entsteht durch kurzes Kochen von  $K_2Cr_2O_7$  mit  $H_2O$  und HCl und Auskryst., auch aus KCl,  $CrO_3$  und HCl. Durch Eintragen von  $CrO_2Cl_2$  in ges. Lsg. von KCl (Peligot, A. ch. 52. 267) oder in mit Essigsäure angesäuerte Lsg. von  $K_2Cr_2O_7$  (Geuther, A. 106. 240). Auch aus schmelzendem  $K_2Cr_2O_7$  und  $CrCl_3$  neben  $Cr_2O_3$  (Geuther, A. 108. 68). Gelbrothe Säulen. SG. 2,497 (Playfair, Joule). Schmilzt beim Erhitzen. Riecht bei längerem Aufbewahren etwas nach Cl. Zersetzt sich nach:  $4KCrO_3Cl = K_2Cr_2O_7 + Cr_2O_3 + 2KCl + Cl_2 + O_2$  (Oudemans, R. 5. 111, dort auch ältere Angaben). Dissociirt mit reinem  $H_2O$  in  $K_2Cr_2O_7$  und KCl, lässt sich aber aus HCl-haltendem  $H_2O$  umkryst. (Péligot). Lösungswärme ( $488 H_2O$ ) —4650 cal. (Morges, C. r. 86. 1443). Mit konz. HCl abgedampft gibt es violettes Gemisch von  $Cr_2O_3$ ,  $Cr_2Cl_6$  und KCl (Kletschinsky, Z. f. Ch. 1866. 127). Mit  $H_2SO_4$  entsteht  $CrO_2Cl_2$  (Péligot); mit  $NH_3$  ein Salz  $K_2Cr_3O_8$  in kleinen Blättchen; mit  $NH_3$  unter  $CHCl_3$  Kaliumamidochromat (Heintze, J. pr. [2] 4. 212).

**Kaliumbromochromat**  $K.CrO_3Br$  entsteht durch Versetzen einer heissges. Lsg. von  $K_2Cr_2O_7$  mit rauchender HBr, wobei auch Br frei wird. Dunkelbraune Kryst. Lässt sich aus konz. HBr umkryst., verliert schon in der Kälte Br. (Heintze, J. pr. [2] 4. 225).

**Kaliumjodochromat**  $K.CrO_3J$ . Man erh. gepulvertes  $K_2Cr_2O_7$  gelinde mit HJ und befreit die beim Erkalten ausfallenden Kryst. durch Abdunsten an der Luft von J. Granat Roth, gibt beim Kochen mit  $H_2O$  HJ und  $K_2Cr_2O_7$ ; durch Kochen mit HJ entsteht  $CrJ_3$  und J (Guyot, C. r. 73. 46).

**Kaliumchromojodat**  $KCrO_3.JO_3$  wird aus  $K_2Cr_2O_7$  und  $HJO_3$  oder  $KJO_3$  und  $CrO_3$  erhalten. SG. 3,66. Wird durch  $H_2O$  zerlegt, doch nicht bei Gegenwart von viel  $CrO_3$  (Berg, C. r. 104. 1514). Von Blomstrand (J. pr. [2] 40. 330) auch mit  $H_2O$  kryst. erhalten.

**Kaliumfluorochromat**  $KCrO_3Fl$  entsteht bei kurzem Kochen von  $K_2Cr_2O_7$  mit HFl. Rubinrothe Quadratoctaëder, lös. in  $H_2O$ , gibt beim



Kochen damit  $K_2Cr_2O_7$  und HFl. Beim Erhitzen schmilzt es, verliert beim Glühen Fl. In Glasgefäßen geglüht, entweicht erst O dann  $SiFl_4$  (Streng, A. 129. 225). Zersetzt sich beim Erhitzen analog dem  $KCrO_3Cl$  und gibt dabei wahrscheinlich Fl (Oudemans, R. 5. 116).

**Kaliumchromatsulfat**  $K_2CrSO_7$  entsteht beim Schmelzen von Kaliumchlorochromat mit  $K_2SO_4$  neben KCl; auch manchmal bei Darstellung von  $CrO_3$  aus  $K_2Cr_2O_7$  und  $H_2SO_4$ . Wird durch  $H_2O$  zersetzt. Vergl. hierüber, sowie über ein von Reinsch (J. pr. 28. 371) beschriebenes ähnliches Salz Schiff (A. 126. 171).

**Kaliumchromaminat**, Kaliumamidochromat  $KCrO_3.NH_3$ . Man leitet  $NH_3$  in Aether, welcher  $KCrO_3.Cl$  suspendirt enthält, löst nach 24 Stunden in  $H_2O$ , filtrirt von einem ungelösten Körper ( $Cr_4O_6H_4N_2?$ ) und verdampft zur Kryst. Schön granatrothe Prismen. Kaltges. Lsg. hält etwa 13% Salz. Bei mehrstündigem Kochen entsteht Chromat, KOH gibt nur allmählich  $NH_3$ ;  $HNO_2$  gibt  $K_2Cr_2O_7$  und N (Heintze, J. pr. [2] 4. 214).

## Chrom und Natrium.

**Natriumtrichromat**  $Na_2Cr_3O_{10}$  wird aus  $Na_2Cr_2O_7$  und  $CrO_3$  erhalten. Kryst., zerfliesslich, lösl. in  $H_2O$  (Stanley, Ch. N. 54. 194).

**Natriumdichromat**  $Na_2Cr_2O_7 + 2H_2O$ . 100 Thle. enthalten 20,82  $Na_2O$ , 67,12  $CrO_3$ , 12,07  $H_2O$ . Aus  $Na_2CrO_4$  und  $CrO_3$ , nicht durch  $HNO_3$ . Hyacinthrothe Prismen. Triklin, gemessen. Verliert alles  $H_2O$  bei  $110^\circ$  (Siewert, Z. der ges. Naturwissensch. 19. 17). Monoklin (Münzig, Z. Kryst. 14. 62; Wyruboff, Bl. soc. Min. pr. 14. 77). SG. 2,5206 bei  $16^\circ$ . Sehr hygroskopisch. 100 Thle.  $H_2O$  von

$0^\circ$	$15^\circ$	$30^\circ$	$80^\circ$	$100^\circ$	$139^\circ$ lösen
107,2	109,2	116,6	142,8	162,8	209,7 Thle. Salz.

S. der ges. Lsg.  $139^\circ$ . SG. einer Lsg. von

1	5	10	15	20	25%
1,007	1,035	1,071	1,105	1,141	1,171
30	35	40	45	50%	
1,208	1,245	1,280	1,313	1,343	

Schmilzt bei  $320^\circ$  und zersetzt sich bei  $400^\circ$  unter O-Entwicklung (Stanley, Ch. N. 54. 194).

**Natriumchromat**  $Na_2CrO_4 + 10H_2O$  mit 18,15  $Na_2O$ , 29,25  $CrO_3$  und 52,60  $H_2O$  wird direkt aus Chromeisenstein gewonnen. Auch durch Neutralisation von  $K_2Cr_2O_7$  mit  $Na_2CO_3$  und Verdunsten bei  $0^\circ$  (Johnson, J. pr. 62. 261). Citrongelbe, monokline Kryst., isomorph mit  $Na_2SO_4 + 10H_2O$  (gemessen Brooke, Ann. Phil. 22. 187; Wyruboff, Bl. soc. min. 1882). SG. 2,7104 bei  $16,5^\circ$  (Abbot, Sill. Am. J. [3] 14. 281). Zerfliesst oder verwittert an der Luft. Tension des festen Salzes 10,6 mm bei  $20^\circ$  (Lescoeur, C. r. 103. 1260). Schmilzt bei  $20$  bis  $21^\circ$  (Johnson), bei  $23^\circ$  (Berthelot). Lösl. in  $H_2O$ . Die Lsg. scheidet beim Eindunsten über  $30^\circ$  ein  $H_2O$ -freies Salz ab (Kopp, A. 42. 99); übersättigte Lsgn. geben Salz mit  $4H_2O$  (Gerner, C. r.

84. 771). Lösungswärme + 4000 cal. (Lösungswärme des Salzes mit  $4\text{H}_2\text{O}$  3800 cal.). Schmelzwärme = - 12320 cal. (Berthelot, C. r. 87. 573). Wlösl. in Alk. Reagirt alkalisch.

**Kaliumnatriumchromat**  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 3\text{K}_2\text{CrO}_4$  entsteht beim Verdunsten der gemischten Lsgn., isomorph mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{K}_2\text{SO}_4$  (v. Hauer, J. pr. 83. 359). Schmilzt man  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  mit Soda, so gibt die in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  gelöste Schmelze beim Erkalten unter Lichtentwicklung gelbe Kryst. Ganz ähnlich verhält sich  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , wobei ein  $\text{SO}_4$ -haltiges Salz, isomorph mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , auskryst. (Rose, P. A. 52. 585).

**Natriumchlorochromat**  $\text{NaCrO}_3\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$  wird aus  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  (etwas  $\text{CrO}_3$ ) und  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$  bei längerem Stehen erhalten. Die wässrige Lsg. zersetzt sich beim Kochen unter Abscheidung von  $\text{NaCl}$ . Harte, dunkelrothgelbe Prismen. Schmilzt bei Handwärme, bei  $110^\circ$  gibt es  $\text{Cl}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  ab, bei stärkerem Erhitzen  $\text{O}$  (?) und  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  bleibt zurück (Prätorius, A. 201. 16).

**Natriumchromojodat**  $\text{Na}_2\text{CrO}_3 \cdot \text{JO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (vergl. das K-Salz). SG. 3,21.

**Natriumsulfochromit**  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{S}_4(\text{Cr}_2\text{S}_3 \cdot \text{Na}_2\text{S})$  wird erhalten durch Schmelzen von trockenem Chromhydroxyd mit überschüssigem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{S}$ . Man löst in  $\text{H}_2\text{O}$ , verdrängt  $\text{Na}_2\text{S}$  etc. durch  $\text{NaOH}$  und dieses durch Alk. Ziegelrothes, amorphes Pulver, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., aber damit eine Emulsion gebend, die nicht filtrirbar ist und sich an der Luft oxydirt, wobei  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  neben  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  etc. entsteht. Durch Eintragen von  $\text{Cr}_2\text{S}_3 \cdot \text{Na}_2\text{S}$  in luftfreie Metallsalzlsgn. können andere Doppelsulfide als schwarze oder grauschwarze pulverige, in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HCl}$  unlösl. Substanzen erhalten werden (Gröger, A. W. 81. 531).

## Chrom und Lithium.

**Lithiumdichromat**  $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ , aus  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  und  $\text{CrO}_3$  erhalten; braunschwarze, sehr zerfliessliche Kryst. (Rammelsberg, P. A. 128. 323), fast schwarze, dicke Tafeln (Schulerud, J. pr. [2] 19. 36).

**Lithiumchromat**  $\text{Li}_2\text{CrO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , rothbraune Prismen, gemessen. Sehr llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Rammelsberg l. c.).

**Lithiumchromojodat**  $\text{LiCrO}_3 \cdot \text{JO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (vergl. das K-Salz).

## Chrom und Ammonium.

**Ammoniumtetrachromat**  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  entsteht aus Dichromat und  $\text{HNO}_3$  vom SG. 1,41 (Wyruboff, Bl. 35. 162), nach Jäger und Krüss (B. 22. 2028) nur aus Trichromat und  $\text{HNO}_3$ : hygroskopische, zersetzliche Kryst. SG. 2,343. Zersetzt sich bei  $175^\circ$ . [Von Rammelsberg (P. A. 94. 516) wurde durch Abdunsten einer mit  $\text{NH}_3$  ges. Lsg. von  $\text{CrO}_3$  im Vakuum eine Verbindung  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_6\text{O}_{19} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (?) erhalten.]

**Ammoniumtrichromat**  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  entsteht beim Abdampfen von Dichromat mit  $\text{HNO}_3$  vom SG. 1,39 (Siewert l. c.), oder besser mit  $\text{CrO}_3$  (Jäger und Krüss l. c.). Rhombische Kryst. [gemessen, kann mit dem monoklinen  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  zusammenkryst. (Wyruboff, Bl. soc. min. 1880 und 1882)]. SG. 2,706 bis 2,676 (Schröder, J. 1879. 31) 2,329 bei  $10^\circ$ , 2,342 bei  $13^\circ$ . Nicht zerfließlich, wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt. Zerfällt bei  $150^\circ$  (Jäger u. Krüss l. c.).

**Ammoniumdichromat**  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (Richmond, Abel, A. 76. 251; Berthelot, A. ch. [6] 1. 93; vergl. Darby, A. 65. 204). Aus mit  $\text{NH}_3$  halbneutralisirter  $\text{CrO}_3$ . Ein K-Gehalt ist durch Umkryst. nur schwer zu entfernen, ein  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gehalt leicht (Gentele, D. 125. 450). Morgenrothe, monokline Kryst. (gemessen Rammelsberg, P. A. 118. 158 Wyruboff, Bl. soc. min. 1880). SG. 2,367 (Schiff), 2,15 (Abbot, Sill. Am. J. [3] 14. 281). Lösungswärme bei  $13^\circ$  6,22 Cal. (Berthelot, C. r. 96. 400). Zersetzt sich unter Glühhitze mit lebhafter Feuererscheinung, lockeres  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  hinterlassend (Böttger, A. 47. 339), im Luftstrom explosionsartig bei  $168$  oder  $170^\circ$  unter Bildung von  $\text{HNO}_3$ -Nebeln (Gentele l. c.). Zersetzungswärme von trockenem Salz ist grösser als 39 Cal., was einer T. der Zersetzungsprodukte von mindestens  $1150^\circ$  entspricht (Berthelot, C. r. 96. 541). Mischt man das Salz mit 0,5 Thln. Pikrinsäure, so pflanzt sich die Entzündung spontan fort (Böttger, J. pr. 103. 314).

**Ammoniumchromat**  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ , mit 22,40  $\text{NH}_3$ , 11,83  $\text{H}_2\text{O}$  und 65,77  $\text{CrO}_3$ . Verliert beim Verdunsten der Lsg.  $\text{NH}_3$  und wird daher rein erhalten durch Abkühlen der mit  $\text{NH}_3$  übersättigten Lsg. in Kältemischung und Absaugen. Lange, goldgelbe, monosymmetrische Nadeln. Gemessen (Muthmann). Tritt in zweierlei Formen auf, deren eine auch von Wyruboff (Bl. de la Soc. min. 1879. [2] 174) als rhombisch und isomorph mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  beschrieben wurde. Nicht luftbeständig. SG. 1,866 (Schröder, A. 172. 278); 1,917 bei  $12^\circ$ ; (Abbot, Sill. Am. J. [3] 14. 281). Sehr lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ . Lösungswärme — 2,9 Cal. (Sabatier, C. r. 103. 267). Verliert beim Erhitzen  $\text{NH}_3$  (Jäger und Krüss l. c.), beim raschen Erhitzen entsteht unter Feuererscheinung  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Im  $\text{CS}_2$ -Dampf erh. gibt es  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

[Basisches Ammoniumchromat  $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{CrO}_3$  (?) (Pohl, A. W. 6. 592), gemessen (Schabus, Best. der Krystallgest. 1855. 10), wurde von Rammelsberg (Kryst. phys. Chemie 588) als  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  angesprochen. Die Messung stimmt aber nicht mit jener Wyruboff's (s. oben). Konnte von Jäger und Krüss nicht erhalten werden.]

**Ammoniumkaliumchromat**  $\text{NH}_4\text{KCrO}_4$ , aus  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und  $\text{NH}_3$ ; gelbe Nadeln. Verliert  $\text{NH}_3$  an der Luft (Johnson, J. pr. 62. 261). Bei langem Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  hinterbleibt  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (Kopp, Ch. N. 11. 16). Enthält nach Étard (C. r. 85. 267) 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Bildungswärme aus  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  ist sehr gering: Lösungswärme — 5,3 Cal. (Sabatier, C. r. 103. 267).

**Ammoniumlithiumchromat**  $\text{NH}_4\text{LiCrO}_4$ , gelbbraune Nadeln (Rammelsberg, P. A. 128. 323).

**Ammoniumchlorochromat**  $\text{NH}_4\text{CrO}_3\text{Cl}$  aus  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  und konz. Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , ähnlich dem K-Salz, aber löslicher als dieses (Péligot, A. ch. 52. 283).

**Ammoniumchromojodat**  $\text{NH}_4\text{CrO}_3 \cdot \text{JO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (vergl. das K-Salz).

**Ammoniumfluorochromat**  $\text{NH}_4\text{CrO}_3 \cdot \text{Fl}$  [ $= (\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 + \text{CrO}_2\text{Fl}_2$ ] aus  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und  $\text{HFl}$ ; rothe Kryställchen, greift Glas an (Varenne, C. r. 91. 989).

$(\text{NH}_4)\text{CrO}_4 + 2\text{CrO}_2\text{Fl}_2$  ( $2\text{NH}_4\text{CrO}_3\text{Fl} + \text{CrO}_2\text{Fl}_2$ ). (? Die theoretischen Prozentzahlen sind nicht ganz richtig berechnet.) Aus  $\text{HFl}$  und salpetersaurer Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ ; lebhaft rothe Nadeln, verwittert, greift Glas an und wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt (Varenne, C. r. 93. 728).

## Chrom und Calcium.

**Calciumchromite.**  $\text{CaCr}_2\text{O}_4 = \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$  entsteht durch Glühen von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  mit  $\text{CaCl}_2$  und Extraktion mit konz.  $\text{HCl}$ ; dunkelolivengrünes Krystallpulver (Gerber, Bl. [2] 27. 436).

$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$ . Man fällt Chromalaun und  $\text{CaCl}_2$  mit  $\text{KOH}$  und extrahirt etwa überschüssiges  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mit Zuckerlsg.; grüner, gallertiger Niederschlag. Nimmt beim Glühen O auf (Pelouze, A. ch. [3] 33. 9).

**Calciumdichromat**  $\text{CaCr}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Lösen von  $\text{CaCrO}_4$  in  $\text{CrO}_3$  und Verdunsten. Kleine, gelbbraune Schuppen. Beim Erhitzen entweicht  $\text{H}_2\text{O}$ , dann schmilzt es zu brauner Flüss. (Bahr, J. pr. 60. 60).

**Calciumchromat**  $\text{CaCrO}_4$  wurde in Kryställchen durch Schmelzen mit  $\text{CaCl}_2$  von Bourgeois (C. r. 88. 382) erhalten. Geschmolzenes  $\text{NaNO}_3$  löst 0,547%  $\text{CaCrO}_4$ , vergl. Guthrie (Soc. 47. 94).

$\text{CaCrO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , aus  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{CrO}_3$  erhalten; gelbrothe Säulen, wird beim Erhitzen zinnberroth. Lösl. in 241,3 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $14^\circ$ , leicht in  $\text{CrO}_3$ -haltendem  $\text{H}_2\text{O}$  (Siewert).

**Calciumkaliumchromate.**  $5\text{CaCrO}_4 + \text{K}_2\text{CrO}_4$  aus  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  beim Verdunsten. Körner (Bahr).

$4\text{CaCrO}_4 + \text{K}_2\text{CrO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Schuppen (Schweitzer, s. u.).

$\text{CaCrO}_4 + \text{K}_2\text{CrO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Sättigen von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  mit Kalk, Einleiten von  $\text{CO}_2$  und Verdunsten bei  $40^\circ$  neben  $4\text{CaCrO}_4 + \text{K}_2\text{CrO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  und von diesem mechanisch zu trennen. Grosse, gelbe, spiessige Kryst. (Schweitzer, J. pr. 39. 261). Gemessen (Rammelsberg, P. A. 94. 517). SG. 2,502 (Schröder, J. 1879. 31). Die Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  scheidet leicht Ca-reicheres Salz ab. Schmilzt bei beginnender Glühhitze (Schweitzer).

$\text{CaCrO}_4 + \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaCrO}_4 + 2\text{K}_2\text{CrO}_4$  und

**Calciumkaliumnatriumchromat:**  $\text{CaCrO}_4 + \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (vergl. Hannay, Soc. 1877. [2] 399).

**Calciumchlorochromat**  $\text{Ca}(\text{CrO}_3\text{Cl})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Man übergiesst  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{CrO}_3$  mit einem Gemisch von gleichen Theilen  $\text{H}_2\text{O}$  und Eisessig mit etwas  $\text{CrO}_3$  und trägt  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  ein. Gelbe Kryst., so hygroskopisch wie  $\text{CaCl}_2$ , schmilzt bei  $56^\circ$  (Prätorius, A. 201. 35).

## Chrom und Strontium.

**Strontiumtrichromat**  $\text{SrCr}_3\text{O}_{10} + 3\text{H}_2\text{O}$  (Preis und Reimann, B. 1880. 340).

**Strontiumdichromat**  $\text{SrCr}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Monokline, dicke Tafeln (Wyruboff, B. M. fr. 14. 77). Entsteht wie  $\text{CaCr}_2\text{O}_7$  (Bahr, J. pr. 60. 60). Durch Digestion von fester  $\text{CrO}_3$  mit frischgefälltem  $\text{SrCrO}_4$  (Preis und Reimann). Grosse, braunrothe Kryst., ziemlich lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ . Verliert sein  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $260^\circ$  ( $110^\circ$  Wyruboff) und gibt bei wenig höherer T.  $2\text{SrCrO}_4$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Bahr).

**Strontiumchromat**  $\text{SrCrO}_4$  durch Fällung erhalten; hellgelbes Pulver, SG. 3,353 (Schröder, Dichten, Heidelberg 1873), lösl. in  $840\text{ H}_2\text{O}$ , schwieriger in Essigsäure (Meschezerski, Fr. 1882. 399). Von Bourgeois (C. r. 88. 382) durch Schmelzen mit  $\text{SrCl}_2$  in rhombischen Blättchen erhalten. Geschmolzenes  $\text{NaNO}_3$  löst 2,133%  $\text{SrCrO}_4$  (Guthrie l. c.).

**Strontiumchlorochromat**  $\text{Sr}(\text{CrO}_2\text{Cl})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , aus  $\text{SrCO}_3$  und  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  in Eisessig. Vergl. Prätorius (A. 201. 32).

## Chrom und Baryum.

**Baryumchromit**  $\text{BaCr}_2\text{O}_4 = \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO}$ , analog der Ca-Verbindung. Reines Grün (Gerber l. c.).  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  löst sich in weissglühendem Baryt unter Wärmeentwicklung zu einer kryst., in  $\text{HCl}$  lösl. Verbindung (Mitscherlich, J. pr. 83. 485).

**Baryumkaliumtrichromat**  $2\text{BaCr}_3\text{O}_{10} + \text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Kryst. (Bahr, J. pr. 60. 60).

**Baryumdichromat**  $\text{BaCr}_2\text{O}_7$  entsteht beim Zusammenbringen von frisch gefälltem  $\text{BaCrO}_4$  mit fester  $\text{CrO}_3$  und Absaugen; braungelbe Nadelchen. Gibt mit  $\text{H}_2\text{O}$  Pseudomorphosen von  $\text{BaCrO}_4$  (Preis und Reimann, B. 13. 340).

$\text{BaCr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$  wird aus der Mutterlauge des vorigen erhalten; braungelbe, rhombische Täfelchen (gemessen). Wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt (Preis und Reimann; Bahr, J. pr. 60. 60; Zettnow, P. A. 145. 167).

**Baryumchromat**  $\text{BaCrO}_4$  mit 60,47  $\text{Ba}_2\text{O}$  und 39,53  $\text{CrO}_3$  wird durch Fällung erhalten. Ueber Theilungskoeffizient und thermische Vorgänge bei gemeinsamer Fällung von  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{BaCrO}_4$  vergl. Chroustchouff und Martinoff (A. ch. [6] 11. 234). Ueber Fällungen von  $\text{BaCl}_2$  durch Gemenge von  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  siehe Morris (A. 213. 253). Kryst. durch Schmelzen mit  $\text{BaCl}_2$  (Bourgeois, C. r. 88. 382). Blass citronengelbes Pulver oder isomorph mit  $\text{BaSO}_4$ . SG. 3,90 (Bädeker und Gisecke), 4,3 (Schröder, A. 172. 279), 4,49 bei  $23^\circ$  (Schafarik), der Kryst. 4,60 (Bourgeois). Lösl. in 23,000  $\text{H}_2\text{O}$  von  $100^\circ$  (Meschezerski, Fr. 1882. 399). Unlös. in Essigsäure, lösl. in  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CrO}_3$ , auch in weinsaurem oder citronensaurem Alkali (Fleischer, J. pr. [2] 5. 326).  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zersetzt nur theilweise und schwierig (Schwarz, D. 186. 31), auch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  beim Schmelzen oder Kochen nur ganz allmählich (Rose, P. A. 95. 426, auch Malagutti, A. ch. [3] 5. 346). Geschmolzenes  $\text{NaNO}_3$  löst 0,205  $\text{BaCrO}_4$  (Guthrie, Soc. 47. 94).

**Baryumhyperchromat**  $\text{BaCrO}_5$ ? (Gefunden  $\text{BaCrO}_5 + \frac{1}{10}\text{BaO}_2$ ). Man versetzt Lsg. von  $\text{CrO}_3$  (8 g im Liter) mit Ueberschuss von  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

zersetzt die tiefblaue Lsg. mit abgekühltem Barytwasser, wodurch anfangs ein bräunlicher Niederschlag, dann eine O-Entwicklung bewirkt wird, giesst rasch in viel  $\text{H}_2\text{O}$ , wäscht durch Dekantation und trocknet über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Explodirt durch Schlag und Wärme. Wird mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  blau und gibt O (Péchar, C. r. 113. 39).

**Baryumchlorochromat** (mit Krystallessigsäure)  $\text{Ba}(\text{CrO}_3\text{Cl})_2 + 4\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Aus passenden Mengen von  $\text{BaCrO}_4$  und  $\text{CrO}_3\text{Cl}_2$  in Eisessig gelöst (Ueberschuss des letzteren zersetzt) scheidet sich unreines  $\text{Ba}(\text{CrO}_3\text{Cl})_2$  ab, das, in einer  $\text{CrO}_3$ -Eisessiglsg. gelöst und mit etwas wässriger  $\text{CrO}_3$ -Lsg. versetzt, obiges Salz gibt. Gelbe Tafeln, sehr zersetzlich.

**Baryumchlorochromatchlorid**  $\text{BaCl} \cdot \text{CrO}_3\text{Cl}$  wird aus der Mutterlauge des  $\text{Ba}(\text{CrO}_3\text{Cl})_2$  mit konz.  $\text{HCl}$  erhalten; goldglänzende Nadelchen, hygroskopisch. Mit verd.  $\text{HCl}$  entsteht ein Salz mit  $2\text{H}_2\text{O}$  (Prätorius, A. 201. 19).

## Chrom und Magnesium.

**Magnesiumchromite.**  $\text{MgO} \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$  wird durch Fällung von  $\text{MgSO}_4$  und Chromalaun mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Schwefelammonium erhalten. Man löst den Niederschlag in  $\text{HCl}$  und fällt wiederholt (Nichols, Sill. Am. J. [2] 47. 16).

$\text{MgCr}_2\text{O}_4 = \text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  entsteht durch Schmelzen von 4 Thln.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 1,2 Thl.  $\text{MgO}$  und 4 Thln.  $\text{B}_2\text{O}_3$  im Porzellanofen (Ebelmen, A. ch. [3] 33. 45). Durch Glühen von  $\text{MgCrO}_4$  (Persoz, C. r. 53. 69) oder von  $\text{MgK}_2(\text{CrO}_4)_2$  und Ausziehen mit  $\text{HCl}$  (Schweitzer, J. pr. 39. 259). Durch Schmelzen von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  mit  $\text{MgCl}_2$  (Gerber). Dunkelgrüne Octaëder. SG. 4,415 bei  $16^\circ$ , ritzt Glas, aber nicht Quarz. Unlös. in konz.  $\text{HCl}$  (Ebelmen). Schmutziggelbes, amorphes Pulver (Gerber). Vergl. auch Nichols (l. c.).

$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO}$  (vergl. Nichols).

**Magnesiumchromat**  $\text{MgCrO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Lösen von  $\text{MgO}$  in  $\text{CrO}_3$  (Vauquelin). Grosse, durchsichtige, gelbe Säulen. Isomorph mit  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{ZnSO}_4$  (Grailich, A. W. 27. 174, auch 24, vergl. noch Topsoë und Christensen, P. A. Ergänzt. 6. 499). Verliert 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$  (Abbot, Sill. Am. J. [3] 14. 281). SG. 1,66 bei  $15^\circ$  (Kopp), 1,761 bei  $16^\circ$ . SG. des Salzes mit  $1\text{H}_2\text{O}$  2,2886 bei  $16^\circ$  (Abbot l. c.). Lös. in  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{MgCrO}_4 \cdot \text{K}_2\text{CrO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  aus  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  Magnesia alba und Verdunsten bei niedriger T. (Thomson, Phil. Trans. 1827. 224). Kryst. nie mit  $6\text{H}_2\text{O}$  (v. Hauer, A. W. 39. 440). Kleine, monokline Kryst. (Schweitzer). SG. 2,6 (Schröder, A. 178. 280). SG. (eines Salzes mit  $1\text{H}_2\text{O}$ ) 2,5804 bei  $19^\circ$  (Abbot). 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen 28,2 Thle. bei  $20^\circ$  und 34,3 bei  $60^\circ$ . Schmilzt bei beginnender Rothglut und gibt dann  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ .

$\text{MgCrO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CrO}_4$  (Stanley, Ch. N. 54. 194).

$\text{MgCrO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  wird durch Lösen von  $\text{MgCrO}_4$  in  $\text{CrO}_3$  und Zusatz von  $\text{NH}_3$  erhalten; grosse, gelbe, monokline Kryst., isomorph mit dem analogen Sulfat (Grailich, A. W. 27. 175). SG. 1,84 bei  $16^\circ$  (Abbot). Zerfällt bei der Diffusion (Rüdorff, B. 21. 3047).

$\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$ . Grosse, monokline Prismen (Étard, C. r. 85. 444).

**Magnesiumchlorochromat**  $\text{Mg}(\text{CrO}_3\text{Cl})_2 + 9\text{H}_2\text{O}$  wird durch Auflösen von  $\text{MgCrO}_3$  mit Ueberschuss von  $\text{CrO}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HCl}$ , Abdampfen und Absaugen auf Thonplatten erhalten. Auch aus entsprechenden Mengen von  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CrO}_3$  mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$ . Kann aus  $\text{CrO}_3$  und  $\text{HCl}$  haltendem  $\text{H}_2\text{O}$  umkryst. werden. Röthlichgelbe, glasglänzende Kryst., schmilzt bei  $66^\circ$ , bei weiterem Erhitzen (bis auf  $140^\circ$ ) entweicht  $\text{Cl}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (Prätorius, A. 201. 3).

## Chrom und Zink.

**Zinkchromit**  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4 = \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$  wird wie  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  (vergl. Ebelmen l. c.) oder  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  (vergl. Gerber l. c.) erhalten. Man leitet mittelst eines langsamem  $\text{CO}_2$ - oder  $\text{N}$ -Stromes den Dampf von  $\text{ZnCl}_2$  über weissglühendes  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (Viard, C. r. 109. 142). Schwarzgrüne Octaëder. SG. 5,309 (Ebelmen); glänzende Kryst.. SG. 5,29 bei  $13^\circ$  (Viard). Violettbraunes Pulver (Gerber).

**Zinkchromate.**  $\text{ZnCrO}_3$  mit  $\text{CrO}_3$  gekocht, gibt eine unkrystallisirbare Lsg., die auf  $2\text{Zn} \cdot 3\text{Cr}$  enthält (Malagutti und Sarzeau, A. ch. [3] 9. 431).

$\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{ZnO} + 2\text{H}_2\text{O}$  ( $1\frac{1}{2}$ ;  $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) wird durch Fällung von  $\text{ZnSO}_4$  mit  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  als lichtgelber, pulveriger Niederschlag erhalten, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ ; auch durch Digestion von  $\text{ZnO}$  mit  $\text{CrO}_3$  (Prüssen und Philippona, A. 149. 92; vergl. Thomson, Phil. Mag. A. 3. 81 und Malagutti und Sarzeau l. c., auch Freese, B. 2. 478).

$\text{ZnCrO}_4 \cdot 3\text{ZnO} + 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht bei Ueberschuss von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und Auskochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Prüssen und Philippona), verliert sein  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $270^\circ$  (Freese l. c. erhielt nur dieses basische Salz).

$3\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{ZnO} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Bei Ueberschuss von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (Prüssen und Philippona).

$\text{ZnCrO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Man behandelt  $\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{ZnO}$  längere Zeit mit ges.  $\text{NH}_3$ , versetzt die klar gewordene Lsg. mit Alk. bis zu beginnender Trübung und leitet  $\text{NH}_3$  ein. Kleine, gelbe Würfel, zersetzt sich an der Luft, auch durch  $\text{H}_2\text{O}$  (Malagutti, Sarzeau l. c.). Biller (A. 151. 223) erhielt auf ziemlich ähnliche Weise ein Salz mit  $3\text{H}_2\text{O}$ .

$2\text{ZnCrO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 \cdot 10\text{NH}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Sättigen von  $\text{CrO}_3$  mit  $\text{ZnO}$ , Zusatz von überschüssigem  $\text{NH}_3$  und Alk.; gelber, kryst. Niederschlag (Malagutti und Sarzeau).

**Zinkchlorochromat**  $\text{Zn}(\text{CrO}_3\text{Cl})_2 + 9\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus  $\text{ZnCrO}_4$ ,  $\text{CrO}_3$  und  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  und Kryst. in Kältemischung. Kryst., schmilzt bei  $37,5^\circ$ , bei  $100^\circ$  entwickelt sich  $\text{Cl}$ , bei höherer T. auch  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ . Aeusserst zerfliesslich. Feuchtes Salz, entwickelt, mit  $\text{PbO}$  erh.,  $\text{Cl}$  (Prätorius, A. 201. 13).

**Zinksulfochromit**  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  entsteht durch Erhitzen von Zinkchromit in  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom; braunes Pulver (Gröger, A. W. 81. 531).

## Chrom und Cadmium.

**Cadmiumchromit**  $\text{CdCr}_2\text{O}_4 = \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CdO}$ . Analog der Zn-Verbindung; schwarze Kryst., SG. 5,79 bei 17° (Viard).

**Cadmiumchromate.**  $\text{Cd} \cdot \text{CrO}_4 \cdot \text{CdO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  wird durch Fällung von  $\text{CdSO}_4$  mit  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  erhalten. Fällt leicht  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltend (Freese, B. 2. 478; vergl. Malagutti und Sarzeau, A. ch. [3] 9. 431).

$\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{CdCrO}_4 \cdot \text{CdO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , aus Nitrat und  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (Preis und Reimann, J. 1880. 336).

$\text{CdCrO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Malagutti und Sarzeau).

**Cadmiumsulfochromit**  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$ , vergl. bei  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{S}_4$ .

## Chrom und Blei.

**Bleichromit**  $\text{PbCr}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  wird durch Vermischen kalischer Lsgn. erhalten; grüner Niederschlag (Chancel, C. r. 43. 927). Durch langes Glühen von  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  mit  $\text{PbCl}_2$  erhielt Gerber grüne Kryställchen.

**Bleidichromat**  $\text{PbCr}_2\text{O}_7$  und  $\text{PbCr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  aus  $\text{PbCrO}_4$  und  $\text{CrO}_3$  (Preis und Reimann, B. 13. 340).

**Bleichromat** (Chromgelb)  $\text{PbCrO}_4$ ; MG. 322,23; 100 Thle. enthalten 69,00 PbO und 31,00  $\text{CrO}_3$ . Findet sich natürlich als Rothbleierz, entsteht durch Fällung von Bleisalzen mit  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  oder  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Auch durch Digestion von PbO (Rosenfeld, J. pr. [2] 15. 239), von Bleiweiss (Kuhlmann, A. 41. 228), von feuchtem  $\text{PbSO}_4$  (Liebig, Mag. Pharm. 35. 258) mit  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Durch Schmelzen von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mit  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (Vohl, A. 106. 127) als strahligkryst. Masse. In deutlichen Kryst. durch Umkryst. des gefällten aus  $\text{HNO}_3$  (1,5) (Bourgeois, Bl. [2] 47. 883) oder  $\text{CrO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (Lachaud, Lepierre, Bl. [3] 6. 230); durch Erhitzen von  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  mit  $\text{PbCl}_2$  (Manross, A. 82. 348); bei sehr allmählicher Fällung durch Diffusion (Drevermann, A. 87. 120; 89. 11). SG. des Rothbleierz 5,9 bis 6,1, der künstlichen Kryst. 6,118 (Manross l. c.), 6,29 (Bourgeois l. c.). SW. 0,09 (Kopp, A. Suppl. 3. 1). Schmilzt beim Erhitzen zu brauner Flüss., entwickelt beim Glühen etwa 4% O, in H geglüht, verliert es etwa 12%, von welchen 7% in O unter Erglühen wieder aufgenommen werden (Marchand, J. pr. 19. 65). Hierauf beruht seine Verwendbarkeit zur Elementaranalyse organischer Körper. Unlös. in  $\text{H}_2\text{O}$ , auch  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -haltendem, wlösl. in verd. Säuren.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zersetzt es nur schwierig (Schwartz, D. 186. 31). Kochende HCl gibt  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{CrCl}_3$ . Im Ueberschuss von KOH lösl., gibt mit verd. Kalilauge (112 g KOH in 1 l) quantitativ  $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$ , mit konz. Kalilauge PbO und mit schmelzendem KOH  $\text{PbO}_2$  (Lachaud, Lepierre l. c.). Geschmolzenes  $\text{NaNO}_3$  löst 0,245%  $\text{PbCrO}_4$  (Guthrie, Soc. 47. 94). Wird als Farbstoff, vielfach in Mischung mit  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbCO}_3$ , auch anderen Sulfaten und Chromaten verwendet (Chromgelb, Parisergelb, Neugelb etc. etc.); auch in der Färberei und Zeugdruckerei.



**Basisches Bleichromat, Chromorange, Chromroth,  $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$**  wird aus  $\text{PbCrO}_4$  durch  $\text{KOH}$ ,  $\text{PbCO}_3$ ,  $\text{PbO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  oder auch kochende Lsg. von  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  erhalten. Am feurigsten roth (Chromzinnober) durch Eintragen von  $\text{PbCrO}_4$  in schmelzendes  $\text{KNO}_3$ , Abgiessen und rasches Auswaschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Liebig und Wöhler, P. 21. 580). Lepierre erhielt durch lange Einwirkung auch Doppelsalze (s. u.). Auch durch Digestion von  $\text{PbO}$  mit  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Von Faraday durch Einwirkung der  $\text{CO}_2$  der Luft auf eine Lsg. von  $\text{PbO}$ ,  $\text{KOH}$  und  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  erhalten (Quart. J. of Sc. 19. 155). Roth's, kryst. Pulver, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , gibt mit Essigsäure  $\text{PbCrO}_4$ , dient als Farbstoff.

**$\text{PbCrO}_4 \cdot 2\text{PbO}$**  findet sich natürlich als Melanochroit. SG. 5,75. In Kryst. neben  $\text{PbCrO}_4$  erhalten (?) von Manross und von Drevermann (s. o.).

**$\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{PbCrO}_4$**  entsteht durch längeres Schmelzen von  $\text{PbCrO}_4$  mit  $\text{KNO}_3$  neben  $\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$  und  $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$ . Hexagonale Blättchen (Lepierre, C. r. 110. 1035).

**$\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$** . Orangefarbige, gerade Prismen.

**$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{PbCrO}_4$** .

**$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$** . Rhombische Kryst.

**$\text{Li}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{PbCrO}_4$** .

**Bleisulfochromit  $\text{PbCr}_2\text{S}_4$** , vergl. bei  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{S}_4$ .

## Chrom und Kupfer.

**Cuprochromit  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{O}$**  entsteht durch Glühen von basischem Kupferchromat im Tiegel (Persoz, C. r. 53. 71).

**Cuprichromit  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuO}$**  ebenso, aber unter Ausschliessung der reduzierenden Ofengase (in der Muffel). Auch wie  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  als schwarzes, kryst. Pulver (Gerber).

**Kupferdichromat  $\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**  entsteht nach Dröge (A. 101. 39) aus Hydroxyd und konz.  $\text{CrO}_3$ -Lsg. in braunrothen Kryst., die mit  $\text{H}_2\text{O}$  gekocht basisches Salz abscheiden (vergl. Balbiano, G. 18. 195).

**Basisches Kupferchromat  $\text{CuCrO}_4 \cdot 2\text{CuO} + 2\text{H}_2\text{O}$**  wird nach:  $5\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 5(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 = \text{Cu}_3\text{CrO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CuCr}_2\text{O}_7 + 5(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 23\text{H}_2\text{O}$  als braungelbe Fällung erhalten, doch bleibt immer Cu in Lsg., welches durch  $\text{NH}_3$  gleichfalls als basisches Salz ausgefällt wird. Braucht zur Lsg. so viel  $\text{CrO}_3$ , dass Dichromat entstehen kann (Balbiano l. c.); fällt leicht  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthaltend, ist daher mit  $\text{H}_2\text{O}$  auszukochen; auch aus Karbonat und  $\text{CrO}_3$ . Verliert bei  $260^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$  und nimmt dieses beim Stehen wieder auf (Freese, P. A. 140. 87; vergl. auch Rosenfeld, B. 1880. 1469).

**$7\text{CuO} \cdot 2\text{CrO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und  $7\text{CuO} \cdot \text{CrO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$**  (Rosenfeld).

**$2\text{CuCrO}_4 \cdot \text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{CuO} + 2\text{H}_2\text{O}$** , mikroskopische Tafeln (Freese, Knop, A. 70. 52); entsteht nicht nach Rosenfeld.

**$2\text{CuCrO}_4 \cdot \text{CuO} \cdot 10\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**  kryst. aus ammoniakalischer Lsg. durch Abkühlen auf  $0^\circ$ ; dunkelgrüne Nadeln, zersetzt sich beim Stehen an der Luft. Dekrepitirt beim Erhitzen unter Funkensprühen (Malgutti und Sarzeau, A. ch. [3] 9. 431). Böttger (Beitr. 2. 77)

konnte aus der ammoniakalischen Lsg. durch Alk. ein grünes Pulver fällen.

**Kupfersulfochromit**  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  vergl. bei  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{S}_4$ .

## Chrom und Silber.

**Silberdichromat**  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  wird aus  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und  $\text{AgNO}_3$  in saurer Lsg. erhalten, auch aus  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{CrO}_3$  oder  $\text{Ag}$  und  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Rothe Kryställchen, triklin (gemessen, Schabus, Best. der Krystallgest. Wien 1855). SG. nach Schröder (J. 1879. 31) 4,669. Wlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , gibt beim Kochen damit  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , lösl. in  $\text{NH}_3$  und  $\text{HNO}_3$  (Warrington, A. 27. 12; Schulerud, J. pr. [2] 19. 36).

**Silberchromat**  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  mit 69,85  $\text{Ag}_2\text{O}$  und 30,15  $\text{CrO}_3$  wird durch Fällung erhalten; ganz rein (Jäger und Krüss, B. 22. 2047) nur durch Auskochen von  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Meinecke, A. 261. 341), durch Abdampfen von  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  auf dem Wasserbade. Braunrother, kryst. Niederschlag. Ueber verschiedene Färbungen siehe Freese (P. 140. 77). Merklich lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Meinecke), nicht in  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (Kämmerer, Rep. für anal. Ch. 1885. 398). Lösl. in verschiedenen Nitraten (Carpenter, Soc. Ind. J. 5. 286). SG. 5,523 (braunrothes), 5,536 (grünes) (Schröder, J. 1879. 31). Gibt mit Cl bei  $200^\circ$   $\text{AgCl}$ ,  $\text{CrO}_3$ , O (Krutwig, B. 1881. 304).

**$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$** . Durch Auflösen von  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  in möglichst wenig heissem  $\text{NH}_3$  (SG. 0,94) und Erkaltenlassen. Kann über einem Gemisch von  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{CaO}$  getrocknet werden. SG. 2,71 (Meinecke, l. c.). Triklin (Mitscherlich, P. A. 12. 141); tetragonal (Muthmann, B. 22. 2051). Gibt in Lsg. mit H Ag und Argentochromat (Wöhler und Rautenberg, A. 114. 119), das aber nach Muthmann (B. 20. 984) nur aus mit Ag vermengtem  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  besteht. Mit KOH entsteht Knallsilber (Mitscherlich).

**Silberchromojodat**  $\text{AgCrO}_3 \cdot \text{JO}_3$  entsteht nur in  $\text{HNO}_3$ -Lsg. Feurigrothes Pulver (Berg, C. r. 111. 42; vergl. auch das K-Salz).

**Silbersulfochromit**  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{S}_4$ , vergl. bei  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{S}_4$ .

## Chrom und Quecksilber.

**Mercurchromat**  $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$  (vergl. Richter, B. 15. 1489) wird aus  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und überschüssigem  $\text{HgNO}_3$  gefällt; schön rothes Pulver, gibt beim Erhitzen schön grünes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , O und Hg. Wird mit KOH schwarz und gibt  $\text{Hg}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{Hg}_2\text{O}$ .

**Mercurichromate**.  $\text{HgCrO}_4$  wird aus  $\text{HgO}$  und  $\text{CrO}_3$  erhalten; dunkelgranatrothe Prismen, wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  schon in der Kälte, leichter beim Erwärmen zerlegt.

**Basische Chromate**.  $\cdot 2\text{HgO} \cdot \text{CrO}_3$ .

**$3\text{HgO} \cdot \text{CrO}_3$**  (Freese, P. 140. 81).

**$7\text{HgO} \cdot 2\text{CrO}_3$**  (Geuther, A. 106. 247; Miller, A. ch. [3] 18. 365; Clarke und Stern, Am. ch. J. 3. 351).

**$4\text{HgO} \cdot \text{CrO}_3$**  (Clarke und Stern).

**$5\text{HgO} \cdot \text{CrO}_3$**  (Jäger und Krüss, B.).

**$6\text{HgO} \cdot \text{CrO}_3$**  (Jäger, Krüss, Clarke und Stern).

**$2\text{HgCrO}_4 + \text{HgS}$**  entsteht bei längerer Digestion von frischgefälltem HgS mit HgO und Ueberschuss von  $\text{CrO}_3$ ; ockerfarbenes Pulver, unlösl. in Säuren. Explodirt heftig durch Schlag, Reibung oder Erhitzen (Palm, J. 1862. 221).

**Mercurammonchromate.**  **$(\text{NH}_4\text{Hg}_2\text{O})_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$**  entsteht durch Sättigen warmer konz. Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  mit HgO. Gelbe Nadeln.

**$(\text{NH}_4\text{Hg}_2\text{O})_2\text{CrO}_4$**  aus dem vorigen durch Kochen mit KOH. Kryst., gibt mit KJ:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HgJ}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  und KOH (Hensgen, R. 5. 187), vergl. auch Hirzel (A. 84. 258), welcher ähnlich eine Verbindung  $\text{Hg}_2\text{N}_2\text{H}_4\text{Cr}_2\text{O}_7$  erhielt, die nicht mit KOH, wohl aber mit KJ oder  $\text{K}_2\text{S}$   $\text{NH}_3$  entwickelt. Beim Erhitzen zersetzt sie sich explosionsartig.

**Doppelsalze von Chromaten mit Mercurisalzen** (vergl. besonders Jäger und Krüss, B. 22. 2043).  **$\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{HgCl}_2$** , rhombische Tafeln (Wyrouboff, Bl. soc. Min. fr. 1880; Darby, A. 65. 205). SG. 3,748 bei  $10^\circ$  (Jäger und Krüss, B. 22. 2047).

**$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{HgCl}_2$** , rhombische Kryst. (Wyrouboff, Hahn, Arch. Pharm. [2] 99. 147). SG. 3,531 bei  $11^\circ$  (Jäger und Krüss). Ae. entzieht alles  $\text{HgCl}_2$ , ohne die Form der Kryst. zu zerstören (Millon).

**$4(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{HgCl}_2$** , rothe Nadeln (Jäger und Krüss).

**$3(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{HgCl}_2$** , Nadeln. SG. 2,158 (Jäger und Krüss).

**$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{HgCl}_2$** , monoklin (Zepharovitsch, A. W. 39. 17). SG. 3,109 bei  $13^\circ$  (Jäger und Krüss, vergl. auch Darby, Richmond und Abel, A. 76. 253, Clarke und Stern, Am. J. 3. 351).

**$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{HgCl}_2$** , schöne, rothgelbe Nadeln (Jäger und Krüss).

**$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{HgCl}_2$** , lange Nadeln.

**$2\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot 3\text{Hg}(\text{CN})_2$** , Blättchen (Richter, B. 15. 1491); monokline Tafeln (Wyrouboff; vergl. noch Rammelsberg, A. 28. 217; 65. 204; 84. 281; Geuther, A. 106. 241).

**$\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{Hg}(\text{CN})_2$**  (Poggiale, C. r. 23. 766), SG. 3,564 bei  $21,8^\circ$  (Clarke, Am. chem. J. 5. 240).

**$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$** , rhombische Prismen (Wyrouboff).

## Chrom und Bor.

**Chromiborat.** Durch Schmelzen von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  mit Borsäure entsteht ein durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzbares Borat (vergl. bei Guignet's Grün bei  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Auf nassem Weg erhaltene Fällung enthält  $7\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$  (?).

## Chrom und Aluminium.

Vergl. auch bei  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , S. 531.

**Aluminiumchromat.** Aluminiumhydroxyd löst sich in Chromsäure. Die Lsg. enthält nach Maus (P. A. 11. 81) auf  $1\text{Al}_2\text{O}_3$   $4\text{CrO}_3$ . Al-Salze

werden durch  $K_2CrO_4$  gelb gefällt. Nach Fairlie (Soc. 4. 300; J. pr. 55. 255) hat der Niederschlag die Zusammensetzung  $Al_2O_3, CrO_3 + 7H_2O$ . Wird durch  $H_2O$  zersetzt. Dieselbe Verbindung entsteht bei Eindampfen obiger Lsg. als harzartige Masse (Elliot und Storer, V. pr. Pharm. 10. 539).

## Chrom und Mangan.

**Manganochromit**  $MnCr_2O_4 = Cr_2O_3 \cdot MnO$  wird durch Glühen von Manganochromat erhalten. Analog wie  $CaCr_2O_4$  (s. d.; Gerber) als schwarzes kryst. Pulver.

**Basisches Manganochromat**  $MnCrO_4 \cdot MnO + 2H_2O$  wird aus kochenden Lsgn. von  $MnSO_4$  und  $K_2CrO_4$  erhalten; schwarze, kryst. Fällung (Freese, P. A. 140. 87; Beusch, P. A. 55. 98).

**Manganochromat**  $MnCrO_4$  fällt K enthaltend aus  $K_2CrO_4$  durch einen Ueberschuss von  $MnSO_4$  als brauner Niederschlag. Bei äquivalenten Mengen fällt hauptsächlich:

$K_2CrO_4 \cdot 2MnCrO_4 + 4H_2O$ , welches auch durch Digestion obiger mit  $K_2CrO_4$  zu waschender Fällung mit  $CrO_3$ -Lsg. in blauschwarzen Kryst. erhalten wird. Bei  $170^\circ$  entweichen  $2H_2O$ , bei höherer T. entsteht  $K_2CrO_4, MnO, Cr_2O_3, O_3$  (Hensgen, R. 4. 212).

$(NH_4)_2CrO_4 \cdot 2MnCrO_4 + 4H_2O$  analog dem vorigen.

**Manganosulfochromit**  $MnCr_2S_4$  entsteht durch Erhitzen von  $MnCr_2O_4$  in  $H_2S$  (Gröger, A. W. 81. 531).

## Chrom und Eisen.

**Ferrochromit**  $FeCr_2O_4$  findet sich mineralisch als Chromeisenstein (vergl. S. 523), wird aus 5 Thln.  $Cr_2O_3 \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 8B_2O_3$  und 1 Thl. Weinsäure im Porzellanofen erhalten (Ebelmen, A. ch. [3] 33. 45). Analog  $CaCr_2O_4$  (vergl. Gerber l. c.). Man erh. im Tiegel 148 Thle.  $K_2Cr_2O_7, 58FeCO_3$  (Eisenspath) und 56 Thle. Fe unter Zusatz von wenig Kryolith (Meunier, C. r. 107. 1153). Octaëder. SG. 4,97 (Ebelmen). SW. von Chromeisenstein: 0,159 (Kopp, A. Suppl. 3. 294). (Ebelmen hat auch Mg oder Mg und Al haltendes Eisenchromit dargestellt.)

**Ferrichromate.**  $Fe_2O_3 \cdot 4CrO_3$  wird durch Digestion von Hydroxyd mit  $CrO_3$  erhalten; braun, amorph, lösl. in  $H_2O$  und Alk. (Elliot und Storer, Proc. Am. Acad. of arts 5. 192).

$Fe_2O_3 \cdot CrO_3$ . Braune Fällung aus Eisenalaun und  $K_2CrO_4$ , wird durch  $H_2O$  zersetzt (Elliot und Storer), dient unter dem Namen Sideringelb als Farbstoff (Kletzinsky, D. 207. 83).

$K_2CrO_4 \cdot Fe_2(CrO_4)_3 \cdot 4H_2O$ , aus Chlorid und  $K_2Cr_2O_7$ ; rothgelbe kryst. Krusten (Hensgen, B. 12. 1300, 1656).

$(NH_4)_2CrO_4 \cdot Fe_2(CrO_4)_3 \cdot 4H_2O$  analog dem vorigen.

**Ferrosulfochromit**  $FeCr_2S_4$  findet sich als Daubréelit in Form kleiner, in HCl und HFl unlösl. Körnchen vom SG. 5,01 in manchen Meteoriten (Smith, A. 194. 304). Entsteht beim Erhitzen von Ferrochromit in  $H_2S$  (Gröger, A. W. 81. 531).

## Chrom und Kobalt.

**Kobaltochromit**  $\text{CoCr}_2\text{O}_4 = \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$  entsteht als Fällung aus gemischten Lsgn.; schön dunkelgrün, nicht magnetisch (Elliot, On the magnetic comp., Göttingen 1882).

**Kobaltochromat**  $\text{CoCrO}_4 \cdot \text{CoO} + 2\text{H}_2\text{O}$ , rothbrauner Niederschlag, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Freese, P. A. 140. 251, vergl. Malagutti und Sarzeau).

**Kobaltochlorochromat**  $\text{Co}(\text{CrO}_3\text{Cl})_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ . Man löst  $\text{CoCrO}_3$  in  $\text{CrO}_3$  und wenig  $\text{H}_2\text{O}$  und versetzt mit  $\text{CrO}_3\text{Cl}_2$ , bis alles zu einem Krystallbrei erstarrt. Bläulich-gelbrothe Kryställchen, schmilzt im Krystallwasser bei  $40^\circ$ , sehr lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , hygroskopisch (Prätorius, A. 201. 8).

**Kobaltosulfochromit**  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$  vergl. bei  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{S}_4$ .

**Kobaltaminchromate** siehe bei Co.

## Chrom und Nickel.

**Nickelchromit**  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$  wird wie  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$  erhalten.

**Nickelchromat**  $\text{NiCrO}_4 \cdot 2\text{NiO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , rothbrauner Niederschlag.  $1\text{H}_2\text{O}$  entweicht bei  $190^\circ$ , der Rest bei  $300^\circ$  (Freese, P. A. 140. 251).

**Nickelchlorochromat**  $\text{Ni}(\text{CrO}_3\text{Cl})_2 + 9\text{H}_2\text{O}$  wird wie das Co-Salz erhalten; grünlich-gelbbraune Kryställchen. S. 46 bis  $48^\circ$ .

**Nickelsulfochromit**  $\text{Ni}_2\text{Cr}_2\text{S}_4$  vergl. bei  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{S}_4$ .

## Chromlegierungen.

**Chromamalgam**, aus  $\text{CrCl}_3$  und Natriumamalgam (Schönbein, P. A. 112. 445; Bunge, Ch. C. 1865. 257); aus  $\text{CrCl}_2$  und breiigem  $\text{NaHg}$ . Das flüssige Amalgam bedeckt sich an der Luft mit schwarzer Oxydschicht (Moissan, C. r. 88. 180) und zeigt beim Erhitzen durch Verbrennung der Cr-Theilchen ein eigenthümliches Funkensprühen (Roussin, J. 1866. 170). Beim Schütteln mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Luft entsteht  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Schönbein l. c.).

**Chromaluminium**  $\text{CrAl}$ . Man erh. 1 Thl. Al und 2 Thle.  $\text{KCl} \cdot \text{CrCl}_3$  im Tiegel bis eben zum Schmelzen und zieht den Rückstand mit  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NaOH}$  aus. Enthält etwas Si. Zinnweisse, quadratische Täfelchen. SG. 4,9. Schmilzt schwieriger als Ni. Läuft beim Glühen an der Luft etwas an. Lösl. in  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , nicht in konz.  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NaOH}$  (Wöhler, A. 106. 118).

**Ferrochrom** wurde dargestellt von Berthier (A. ch. 17. 55) durch heftiges Glühen eines Gemisches gleicher Theile von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_3$  im Kohletiegel oder von 100 Chromeisenstein mit 70  $\text{SiO}_2$  und 30  $\text{CaO}$  oder auch mit 100 Glas und 40 Borax, eventuell unter Zusatz von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Das auf ersterem Wege erhaltene Ferrochrom ist weiss, von kryst.

Bruch, ritzt Glas, ist pulverisierbar und nur unlöslich in kochender  $\text{HNO}_3$ . Mit Stahl zusammengeschmolzen gibt es einen harten, gut zu bearbeitenden Stahl, der mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angeätzt hübsche Damascirung zeigt. Wird jetzt technisch gewonnen (bis zu 75% Cr) (Busek, Stahl und Eisen 9. 727; Ch. C. 1889. 2. 419). Man mischt Eisenchromat (aus rohen Chromatlaugen und  $\text{FeCl}_2$  und Rösten des getrockneten Niederschlages bereitet) mit Kohle und glüht heftig in gut lutirten Tiegeln (Guitat und Chavanne, W. J. 1883. 220). Man glüht ein Gemenge von Chromaten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Kohle und etwas  $\text{SiO}_2$  (Rouff, Ch. C. 1888. 1. 881). Ferrochrom (von Kapfenberg in Steiermark) enthielt nach Schneider (W. J. 1885. 180) 44,5% Cr; nach Ausziehen mit  $\text{HCl}$  blieb  $\text{Fe}_4\text{C} \cdot \text{Cr}_{12}\text{C}_5$  mit 66,2% Cr zurück. Mallard (Ch. C. 1890. [1] 381) fand technisches Ferrochrom in hexagonalen Prismen kryst. und magnetisch, selbst wenn gegen 11,2% C und 61,3% Cr zugegen waren. Enthält es 65% Cr, so kryst. es rhombisch und ist nicht magnetisch (vergl. auch Brentlein, B. H. Z. 46). Nach Riley (D. 225. 400) enthielt ein australisches Roheisen über 6% Cr, es war kaltbrüchig und strengflüssig. Stahl wird durch Cr-Zusatz härter als sonst, C-freies Fe lässt sich aber durch Cr nicht härten. Cr-Stahl hat höheren S. als gewöhnlicher Stahl (Busek l. c., auch Festigkeitsproben, vergl. noch Dehays, A. min. [7] 15. 326). Ein Cr-Gehalt des Stahles beeinflusst wenig die molekulare Aenderung, aber bedeutend die Recalescenzerscheinung (Osmond, C. r. 104. 985). Meerwasser scheint Chromstahl mehr als reinen Stahl anzugreifen (Gruner, C. r. 96. 197). Ueber Festigkeit, Bearbeitung und Härtung von Cr-Stahl vergl. Carlington (Engineer. 1875. 178; D. 218. 371).

**Ferromanganchrom.** Man formt aus Chromeisenstein, sauren Bessemerschlacken, Manganerzen und Theer Briquetts und reduziert im Hochofen (Eckardt, B. 1888 c. 902).

**Chromsilicium** (auch Chromwolfram) analog Ferrochrom (Rouff, Ch. C. 1888. [1] 1881).

L. Haitinger.

## Molybdän.

Mo; AG. 95,9; W. 2, 4, 5, 6, 8.

Geschichtliches. Mit dem Namen Molybdena wurden ursprünglich viele abfärbende, bleiglanzähnliche Mineralien bezeichnet. Cronstedt unterschied Graphit vom Molybdänglanz; Scheele stellte 1778 aus letzterem ein eigenthümliches Oxyd  $\text{MoO}_3$  dar. Als metallisches Mo wurde es in grösserer Menge — allerdings nicht rein — von Hjelm um 1790 erhalten. Wesentlich ausgebildet wurde die Chemie des Mo durch Berzelius, Svanberg und Struve, Blomstrand.

Aeltere Literatur: Scheele (Kongl. Vet. Akad. Handlingar 1778. 247; Opusc. 1. 200, phys. chem. Schr. II. 185); Pelletier (Observ. sur la phys., sur l'histoire nat. etc. par Rozier, Mongez et de la Metherie, Paris 1785 27. 343, 434; 34. 127); Ilseemann (Crells A. 1787 1. 407); Heger (Crells A. 1787 2. 21, 124); Hjelm (Vet. Akad. Handl. 1788. 280; 1789. 131, 241; 1790. 50, 81; 1791. 65, 213; 1792. 115; auch Crells A. 1790. 1791. 1792. 1794); Richter (Ueber die neueren Gegenst. d. Chem. 1. 61; 2. 97; 10. 86); Hatchett (Phil. Trans. 1795. 323; Crells A. 1797); Buchholz (Scherers J. 1802. 9. 485; A. Gehl. 4. 598); Berzelius (Afhandl. in Fys., Kemi, Min. 1818. 5. 475; Vet. Akad. Handl. 1825. 145, 300; Schw. J. 22. 51; A. ch. 17. 5; P. A. 4. 153; 6. 331, 369; 7. 261; 8. 23; vergl. auch dessen Lehrbuch); Brandes (Schw. J. 1820. 29. 325); Svanberg und Struve (Sv. Akad. Handl. 1848. 1; J. pr. 44. 314); Struve (A. Petersburg 12. 142 (1854), auch J. pr. 61. 449; A. 92. 266); Rose (P. A. 40. 395); Zenker (J. pr. 58. 257, 486; Blomstrand, J. pr. 71. 449; 77. 88; 82. 433); Debray (C. r. 46. 1098; 66. 702; Bl. [2] 5. 404); Delafontaine (N. arch. phys. nat. 23. 5; 30. 232; P. A. 127. 293); Ullik (A. 144. 204, 320; 153. 368; A. W. 60. [2] 295).

Vorkommen. Hauptsächlich als Molybdänglanz, Molybdänit, Molybdena, Molybdänkies  $\text{MoS}_2$  und als Gelbbleierz, Wulfenit, Molybdänbleispath, Molybdänblei  $\text{PbMoO}_4$ . In geringer Menge als Molybdit, Molybdänocker  $\text{MoO}_3$ , Ilseemannit (siehe bei  $\text{Mo}_3\text{O}_8$ ), ferner in manchen Fe-Erzen; daher in den sogen. Eisensauen (vergl. Braun, Fr. 6. 86; Heine, J. pr. 9. 204; Stromeyer, P. A. 28. 551; Steinberg, J. pr.

18. 379; Genth, J. pr. 37. 193 etc.). Mo findet sich auf der Sonne (Lokyer, R. Soc. Proc. 27. 279, vergl. dagegen Hutskins, Halden, Phil. Mag. [5] 24. 325).

**Darstellung.** Durch Reduktion von  $\text{MoO}_3$  mit H bei hoher T. (Berzelius; Wöhler, A. 94. 372; Rammelsberg, P. A. 127. 284). Das verwendete  $\text{MoO}_3$  soll nach Debray (C. r. 56. 732) aus Platinfässen sublimirt und durch Umwandlung in  $\text{NH}_4$ -Salz und Erhitzen in dichtere Form gebracht werden. Man reduziert zunächst im Tiegel mit zugeleitetem H möglichst weit, sodann mit völlig O-freiem H im Porzellanrohre. Die die Wände berührenden Theile des Mo sind nicht ganz rein. Nach Meyer und Haas (B. 6. 991), auch Liechti und Kempe (A. 169. 344) kann man den kaum vermeidlichen O-Gehalt des Mo durch Glühen in HCl-Strom beseitigen. Von der Pfordten (B. 17. 732) empfiehlt besonders die Darstellung aus  $\text{MoS}_2$  oder  $\text{MoS}_3$  durch Glühen in trockenem H, die auch im Rose'schen Tiegel ausführbar ist. Auch durch heftiges Glühen von  $\text{MoO}_3$  im Kohletiegel wird Mo erhalten (Hjelm, Buchholz), doch hält dieses 4 bis 5% C (Debray, C. r. 46. 1098). Die Reduktion gelingt auch durch Erhitzen von  $\text{MoO}_3$  unter  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  auf Kohle bei höchster Löthrohr-T. (Berzelius). Longhlien (Sill. Am. J. [2] 45. 131) erhielt es durch heftiges Glühen von  $\text{MoO}_3$  mit KCN und Wöhler (l. c.) durch Erhitzen von Chlorid in H.

**Eigenschaften.** Das aus  $\text{MoO}_3$  oder  $\text{MoS}_3$  durch H erhaltene Mo ist ein graues Pulver, welches durch Drücken Metallglanz annimmt. Bei geringem O-Gehalt zeigt es violetten Schimmer, bei S-Gehalt ist es schwärzlich. Debray hält reines Mo für nicht schmelzbar, im Kohletiegel schmilzt es unter C-Aufnahme bei sehr hoher T., ist dann silberweiss, härter als Topas, mit SG. 8,6. Longhlien fand für sein Mo SG. zu 8,56, Buchholz 8,62, Hjelm nur 7,5. Durch Reduktion von Chlorid wurde es als hellstahlfarbene, leicht vom Glase abzutrennende Schicht erhalten. Spez. Wärme (eines C-haltenden) 0,0722 (Regnault). Mo ist luftbeständig, beim Erhitzen an der Luft wird es braun, dann blau, endlich verglimmt es zu weissem  $\text{MoO}_3$ .  $\text{H}_2\text{O}$  ist ohne Einwirkung (Berzelius); in  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf geglüht, gibt es blaues Oxyd, dann  $\text{MoO}_3$  (Regnault, A. ch. 62. 356). Unlös. in HCl. Hfl. verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , in kochender Kalilauge. Lösl. in  $\text{HNO}_3$ , in Chlorwasser, in schmelzendem KOH,  $\text{KNO}_3$  (Berzelius). Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibt eine grüne Lsg. (v. d. Pfordten), bei etwa  $160^\circ$ , nachdem alles Mo gelöst, wird die Lsg. blau und schliesslich farblos ( $\text{MoO}_3$ ), dabei wird  $\text{SO}_2$  entwickelt (Muthmann, A. 238. 131). Stark rothglühendes Mo zerlegt  $\text{NH}_3$  in N und H (Tuttle, A. 101. 285). Mo schlägt aus ammoniakalischer Lsg. von Ag-Salzen 6 Atome Ag, aus  $\text{AuCl}_3$  2 Atome Au, aus  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgCl}$  und Hg, aus  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  und  $\text{K}_2\text{HgJ}_4$  Hg, aus den entsprechenden Salzlsgn. Cu, Pt, Pd, Rh theilweise, Pb, Bi, Cd hingegen gar nicht nieder (Smith, Z. anorg. Ch. 1. 360).

AG. 95,9, auf wenigstens 0,5 genau. Meyer-Seubert (AG. der Elemente 1883) berechnet die vorliegenden Bestimmungen wie folgt:



Es ergab die Umwandlung von

MoO <sub>3</sub> in MoO <sub>2</sub> (Svanberg und Struve, J. pr. 44. 301) .	88,8
MoO <sub>3</sub> in Mo <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Svanberg und Struve, J. pr. 44. 301) .	90,5
MoO <sub>3</sub> in Mo (Dumas, A. 113. 32) . . . . .	95,65
- (Debray, C. r. 66. 732) . . . . .	95,3
- (Rammelsberg, A. B. 1877. 573) . . . . .	96,18
MoO <sub>3</sub> in MoS <sub>2</sub> (Svanberg und Struve) . . . . .	91,2
MoO <sub>3</sub> in K (Svanberg und Struve) . . . . .	91,66
MoO <sub>3</sub> in Ag <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> (Debray) . . . . .	95,78
MoCl <sub>2</sub> in AgCl (Liechti und Kempe, ber.) . . . . .	96,23
MoCl <sub>2</sub> in MoS <sub>2</sub> (von Meyer, A. 169. 360) . . . . .	95,73
MoCl <sub>4</sub> in AgCl: 95,60; MoCl <sub>4</sub> in MoS <sub>2</sub> . . . . .	96,11
MoCl <sub>5</sub> in AgCl: 96,04; MoCl <sub>5</sub> in MoS <sub>2</sub> . . . . .	95,79
MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> in AgCl (Rose, P. A. 40. 400) . . . . .	99,4
- (Svanberg und Struve) . . . . .	101,6
MoS <sub>2</sub> in AgCl (Rose) . . . . .	93,0
- (Liechti und Kempe) . . . . .	95,73; 95,98; 95,93
MoS <sub>2</sub> in MoO <sub>3</sub> (Svanberg und Struve) . . . . .	94,7; 92,9
(NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>17</sub> + 3H <sub>2</sub> O (!) in MoO <sub>3</sub> (Berlin, J. pr. 49. 444) .	91,98
PbMoO <sub>4</sub> in Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Berzelius, P. A. 8. 23) . . . . .	95,21

Während einer gewissen Zeitperiode wurde die Zahl 92 ziemlich häufig angewendet, später haben sich (nach MoO<sub>2</sub>:MoO<sub>3</sub>) Mauro und Panebianco (G. 11. 501) nochmals für dieselbe ausgesprochen.

Werthigkeit. Mo tritt mit sehr verschiedener scheinbarer W. auf. Der niedrigsten Sättigung entsprechen nach ihrer empirischen Zusammensetzung MoCl<sub>2</sub> und MoBr<sub>2</sub>, doch geht aus deren Verhalten zu verd. Alkalien (wobei ihnen auffallender Weise nur ein Drittel des Halogen entzogen wird) hervor, dass ihnen mindestens die dreifache Formel zukommt. Die höheren O-Verbindungen des Mo lassen sich durch Zn und HCl bis zu Mo<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, entsprechenden Lsgn. reduzieren, welche aber an der Luft momentan O absorbiren, bis der Sättigungsgrad Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erreicht ist. Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist auch im H<sub>2</sub>O-freien Zustande bekannt und bildet Salze, welche allerdings ziemlich unbeständig sind. MoCl<sub>3</sub> und MoBr<sub>3</sub> entstehen aus den höheren Halogeniden durch Erhitzen, bei noch höherer T. zerfallen sie aber selbst wieder unter Bildung von Mo<sub>3</sub>R<sub>6</sub>. Ein entsprechendes Sulfid ist bis jetzt nicht bekannt. Einem vierwerthigen Mo entspricht MoO<sub>2</sub>, durch schwach reduzierende Einflüsse aus MoO<sub>3</sub> zu erhalten, auch MoCl<sub>4</sub> und MoBr<sub>4</sub> sind als recht unbeständige Körper erhalten worden. Berzelius hat noch andere sehr oxydable Salze dargestellt. Hervorzuheben ist die grosse Beständigkeit des MoS<sub>2</sub>, eine Form, in welcher Mo auch häufig in der Natur vorkommt. Die höchste bekannte Chlorirungsstufe des Mo ist MoCl<sub>5</sub> mit einer dieser Formel entsprechenden D. Dieses gibt aber schon bei geringer Erhöhung der T. Cl ab. Beständiger sind einige sich davon ableitende Oxychloride und ähnliche Oxyfluoride. Von O-Verbindungen finden wir die annähernd entsprechenden Mo<sub>5</sub>O<sub>12</sub> und Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, jedenfalls komplexe Körper, die als Molybdänmolybdate aufgefasst wurden. Die gewöhnlichste O-Verbindung des Mo ist MoO<sub>3</sub>, zugleich vielleicht auch die beständigeste Verbindung, die man auf sechswerthiges Mo beziehen kann.

Von hierher gehörigen Halogenverbindungen sind nur mehr Oxyhalogenverbindungen dargestellt: ein  $\text{MoS}_3$  ist bekannt. Die O-reichste bis nun bekannte Mo-Verbindung ist  $\text{Mo}_2\text{O}_7$ , resp.  $\text{KMoO}_4$ , durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf  $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  gewonnen. Die höchste Valenz 8 kann man dem Mo in dem Doppelsalze eines Oxyfluorides  $\text{MoO}_3\text{Fl}_2$  und im  $\text{MoS}_4$  zusprechen. Mit letzterem korrespondiert  $\text{H}_2\text{MoS}_5$  und ein Salz  $\text{K}_2\text{MoS}_5$ .  $\text{H}_2\text{MoS}_5$  wurde als Persulfomolybdänsäure,  $\text{HMoO}_4$  als Permolybdänsäure bezeichnet. Vorläufig können diese Bezeichnungen beibehalten werden mit dem Vorbehalte, dass sie eben nicht die gleiche Sättigung des Mo ausdrücken. Nach Entdeckung von  $\text{H}_2\text{MoO}_5$  oder  $\text{HMoS}_4$  müsste aber die Nomenklatur der höheren Säuren des Mo jedenfalls modifiziert werden. Schliesslich sei noch hervorgehoben, dass Mo ähnlich dem Cr eine gewisse Tendenz zur Bildung N-haltender Körper (die jedoch nicht genügend untersucht sind) besitzt.

### Molybdän und Sauerstoff.

**Molybdänmonoxyd**  $\text{MoO} + x\text{H}_2\text{O}$  ist wahrscheinlich der schwarze Niederschlag, der durch Kochen von  $\text{MoCl}_2(\text{Cl}_4\text{Mo}_3\text{Cl}_2)$  mit konz. Kalilauge entsteht (Blomstrand, J. pr. 77. 91).

$\text{Mo}_3\text{O}_7 = 2\text{Mo}_2\text{O}_3 + \text{MoO}$ . Diesem Oxydationsgrade entspricht eine durch Zn möglichst weit reduzierte Lsg. von Molybdaten in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder HCl. Bei der Reduktion wird die Flüss. erst gelb, dann grün, roth, dunkelgrün, schliesslich braunroth. Das letzte Stadium ist schwer zu erreichen, am leichtesten mit 27%iger HCl, wobei schliesslich die Nuance gelb wird. Bei vollständigem Luftabschluss wird nach Zusatz von  $\text{MnSO}_4$  eine der Umwandlung von  $\text{Mo}_3\text{O}_7$  in  $\text{MoO}_3$  entsprechende Menge  $\text{KMnO}_4$  verbraucht, bei Luftzutritt wird aber augenblicklich O aufgenommen, bis der Sättigungsgrad  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  erreicht ist, weshalb bei gewöhnlichen titrimetrischen Bestimmungen dieses in Rechnung gezogen werden muss (v. d. Pfordten, B. 15. 1925; dort auch ältere Angaben).

### Molybdänsesquioxid.

$\text{Mo}_2\text{O}_3$ ; MG. 239,68<sup>1)</sup>; 100 Thle. enthalten 80,02 Mo, 19,98 O.

Wurde von Berzelius (P. A. 6. 369) als Oxydul beschrieben, vergl. Blomstrand (J. pr. 71. 456) und Rammelsberg (P. A. 127. 285).  $\text{MoO}_3$  verliert bei neunstündigem Erhitzen auf die höchste durch eine Berzeliuslampe erreichbare T. im H-Strom die Hälfte des O (Svanberg und Struve, J. pr. 44. 302). Entsteht durch Erhitzen des Hydroxydes im Vakuum als schwarze, in Säuren unlösl. Masse, durch Digestion von geschmolzenem oder sublimirtem  $\text{MoO}_3$  mit Zn und HCl in schwarzen, am Sonnenlicht messinggelben Pseudomorphosen, die nur in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lösl. sind und sich an der Luft viel rascher oxydiren als das Hydroxyd. Dabei entsteht ein in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. blaues

<sup>1)</sup> Minimum.

Oxyd. Oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft unter schwacher Feuererscheinung (Berzelius l. c.).

$\text{Mo}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{Mo}_2(\text{OH})_6$  (bei  $100^\circ$  getrocknet, Blomstrand l. c.) entsteht durch Behandlung von  $\text{MoCl}_3$  mit  $\text{KOH}$ , aus mit  $\text{Zn}$  und  $\text{HCl}$  oder auch mit Kaliumamalgam reduzierter Lsg. von  $\text{MoO}_3$  (vergl. bei  $\text{Mo}_3\text{O}_7$ ) durch Ausfällen mit ungenügender Menge von  $\text{NH}_3$  (Berzelius l. c.). Mitgefallenes  $\text{Zn}$  kann durch Ausziehen mit sehr verd.  $\text{HCl}$  entfernt werden (Blomstrand l. c.). Auch durch Elektrolyse von Ammoniummolybdat in neutraler, schwach alkalischer oder saurer Lsg. (Smith, B. 13. 751; Smith und Hoskinson, Am. J. 7. 90; Schucht, Ch. N. 47. 209). Schwarzer Niederschlag, der sich an der Luft durch allmähliche Oxydation oberflächlich rothbraun färbt. Verliert, wenn im Vakuum erh.,  $\text{H}_2\text{O}$  und zeigt dann spontane Feuererscheinung, dabei wird kein Gas entwickelt. Schwierig lösl. in Säuren. Die Lsgn. sind schwarz und, wenn konz., undurchsichtig. Unlösl. in  $\text{KOH}$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , aber lösl. im Ueberschuss von  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (Berzelius). Reagirt langsam mit  $\text{AgNO}_3$  unter Ausscheidung von  $\text{Ag}$  (Isambert, C. r. 1875. 1).

Salze des  $\text{Mo}_2\text{O}_3$ . Die Oxydulsalze ( $\text{MoR}_2$ ) von Berzelius sind amorph oder pulverig, schwarz, ihre Lsgn. schwarz oder purpurfarben, und oxydiren sich langsam an der Luft. Chlorid, Jodid, Fluorid, Nitrat und Sulfat sind lösl., ein basisches Sulfat, ein Kaliummolybdäntartrat schwer lösl. Phosphat, Arseniat, Oxalat, Ferro- und Ferricyanat wurden als Fällungen erhalten.

### Molybdändioxyd.

$\text{MoO}_2$ ; MG. 127,82 <sup>1)</sup>; 100 Thle. enthalten 75,02 Mo, 24,98 O.

Bildung und Darstellung. Durch Einwirkung von  $\text{H}$  auf mässig erh. (einfache Spiritusflamme)  $\text{MoO}_3$  (auch  $\text{Hg}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ) (Svanberg und Struve, J. pr. 44. 301; Rose, A. 68. 374; Rammelsberg, P. A. 127. 282). Durch Rothglühen von  $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  in  $\text{H}$  und Behandlung des Rückstandes mit  $\text{H}_2\text{O}$ , welches  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  löst (Svanberg und Struve l. c.), oder durch Schmelzen von 3 Thln.  $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  mit 1 Thl.  $\text{Zn}$  und abwechselnde Behandlung mit  $\text{KOH}$  und  $\text{HCl}$  (Ullik, A. 144. 227), doch ist dieses Produkt mit etwas  $3\text{MoO}_3 \cdot 2\text{ZnO}$  vermengt (Muthmann, A. 238. 114). Man schmilzt im Porzellantiegel mehrere Stunden ein Gemisch von 8 g entwässertem  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ , 14 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und 7 g  $\text{B}_2\text{O}_3$  und extrahirt die erkaltete Schmelze mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Muthmann l. c.; vergl. Mauro und Panebianco, G. 11. 501). Das durch Glühen von Ammoniummolybdat für sich (Buchholz) oder von Natriummolybdat mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Berzelius, P. A. 6. 334) erhaltene  $\text{MoO}_2$  ist N-haltig (Uhrlaub, P. A. 101. 624).

Eigenschaften. Undurchsichtig mit violettem Reflex (Muthmann), quadratische Prismen, metall- bis diamantglänzend. SG. 6,44 bei  $16^\circ$  (Mauro und Panebianco). Das Oxyd von Buchholz war dunkel kupferfarben mit SG. 5,666. Dunkelblauviolette Prismen, leitet

<sup>1)</sup> Minimum.

die Elektrizität, unlösl. in kochender KOH und HCl (Ullik). Zersetzt  $\text{H}_2\text{O}$  bei Rothglut (Debray, C. r. 45. 1020).

**Hydrat des  $\text{MoO}_2$**  wird nach Berzelius (l. c.) erhalten durch Fällung einer Lsg. von  $\text{MoCl}_5$  mit  $\text{NH}_3$  oder ebenso aus den braunen Lsgn., welche durch Digestion von überschüssigem Mo mit  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  oder auch mit  $\text{MoO}_3$  und HCl, endlich aus Molybdaten, HCl und Cu gewonnen werden können. Nach Rammelsberg (P. A. 127. 290) geht die Reduktion in letzterem Falle bis zu  $\text{Mo}_2\text{O}_3$ ; Muthmann erhielt durch Digestion von Mo mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur blaues Oxyd (s. d.), das aber durch Alkalien ebenfalls hydratisches  $\text{MoO}_2$  neben Molybdat liefert. Die Fällung durch  $\text{NH}_3$  wird in allen diesen Fällen dadurch beeinflusst, dass das Hydroxyd in reinem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. ist und erst bei Gegenwart einer gewissen Menge von Salzen sich aus dieser Lsg. abscheidet. Beim Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  geht schliesslich alles in Lsg. (auch Muthmann, B. 20. 989, machte dieselbe Beobachtung), weshalb man besser erst mit Salmiaklg., dann mit Alk. wäscht, obwohl auch Alk. etwas löst.

Täuschend ähnlich dem Eisenhydroxyd, in viel  $\text{H}_2\text{O}$  zu rostrother Flüss. lösl., die bei langem Stehen gelatinirt und zu dunkelbraunem, dann nicht mehr lösl. Pulver eintrocknet. Die Lsg. röthet Lackmus und wird durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gefällt. Als feuchter Niederschlag wird es an der Luft oberflächlich zu leichter lösl. blauem Oxyd. Es ist unlösl. in KOH, wösl. in  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , leichter in  $\text{KHCO}_3$ , weshalb ein Salz durch überschüssiges  $\text{K}_2\text{CO}_3$  nicht gefällt wird.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  löst leichter als  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , die Lsg. scheidet es beim Kochen anscheinend unverändert ab.

**Salze entsprechend  $\text{MoO}_2$ .** Diese sind in den rothen Lsgn. des Hydrats in Säuren erhalten. Sie sind sehr unbeständig, die unlösl. geben mit Alkalien an der Luft sehr rasch Molybdate. Chlorid, Sulfat, Silicofluorid sind lösl., amorph, das Fluorid kryst., Kaliumfluorid wösl. Borat, Arseniat, Ferrocyanat sind Niederschläge. Ueber das Molybdat vergl. beim blauen Oxyde. Das Wolframat zeichnet sich durch seine äusserst intensive Purpurfärbung aus. Die trockenen Salze sind alle fast schwarz (Berzelius, P. A. 6. 334).

$2\text{MoO}_2 + 15\text{H}_2\text{O}$  nach Krüss (A. 225. 20) ein aus  $\text{NH}_4\cdot\text{H}\cdot\text{Mo}_2\text{S}_3\text{O}_4$  durch konz. Kalilauge abgeschiedener, olivengrüner Niederschlag.

### Molybdänmolybdat.

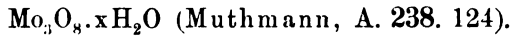
$\text{Mo}_3\text{O}_{12} = \overset{\text{IV}}{\text{Mo}}_3(\overset{\text{VI}}{\text{Mo}}\text{O}_6)_2$  (Muthmann, A. 238. 117), von Berlin (J. pr. 49. 447) als  $\text{Mo}_3\text{O}_8$  beschrieben.

**Darstellung.** Man erh. 1 Thl. Ammoniummolybdat mit 2 Thln.  $\text{MoO}_3$  durch einige Minuten im Platintiegel und extrahirt mit  $\text{NH}_3$  (Berlin l. c.), darauf zur Entfernung N-haltender Produkte (Uhrlaub, P. A. 101. 605) mit kochender konz. HCl (Muthmann l. c.). Wurde von Wöhler und Buff (A. 110. 275) bei der Elektrolyse von geschmolzenem  $\text{MoO}_3$  erhalten. Nach Muthmann entsteht es dabei nicht und war das von Wöhler und Buff angewandte  $\text{MoO}_3$  wahrscheinlich

**NH<sub>3</sub>-haltig.** Durch Einwirkung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf Mo (siehe dieses) wird eine grüne Lsg. erhalten, die nach titrimetrischen Bestimmungen von Muthmann Mo<sub>5</sub>O<sub>12</sub> entspricht.

**Eigenschaften.** Violette, glänzendes Pulver oder schwere, kupferfarbene Blättchen. Schon bei dunkler Rothglut flüchtig. Unlös. in KOH, HCl und verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst es beim Erwärmen zu grüner Lsg., die unter Entwicklung von SO<sub>2</sub> blau wird. Auch verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst bei 140° unter Entwicklung von SO<sub>2</sub>. Oxydirt sich bei langem Stehen mit lufthaltendem H<sub>2</sub>O, ebenso durch HNO<sub>3</sub>. Schmelzendes KOH löst unter Gasentwicklung.

### Wasserlösliches blaues Molybdänmolybdat.



**Historisches.** Wurde von Buchholz als molybdänige Säure beschrieben. Berzelius (P. A. 6. 385) untersuchte es genauer und ermittelte die Zusammensetzung durch Zerlegung mit NH<sub>3</sub> zu MoO<sub>2</sub> + 4MoO<sub>3</sub> = Mo<sub>5</sub>O<sub>14</sub>; Rammelsberg (P. A. 127. 290) durch Überführung in MoO<sub>3</sub> zu Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Muthmann, der es nur in Lsg. darstellte, erhielt Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> und zwar aus dem Verhältnisse der zur Oxydation einer gemessenen Quantität desselben nöthigen Menge KMnO<sub>4</sub> zu jener, welche nach Reduktion (zu Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) einer gleichen Quantität derselben Lsg. mit Zn und HCl verbraucht wird.

**Bildung und Darstellung.** Blaue Lsgn. entstehen durch Reduktion von MoO<sub>3</sub> mit H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub> etc., auch durch Kochen mit Traubenzucker immer im ersten Stadium der Einwirkung, umgekehrt bei Oxydation weiter reduzierter Flüss. unmittelbar vor dem Farbloswerden und enthalten daher das O-reiche, farbige Oxyd (Muthmann). Berzelius beobachtete es bei freiwilliger Oxydation von feuchtem MoO<sub>2</sub>-Hydrat und stellte es (wie später auch Rammelsberg) durch Fällung von MoCl<sub>4</sub> mit Ammoniummolybdat dar. Dieses Produkt ist nach Muthmann nicht rein. Er erhielt eine Lsg. desselben durch Digestion von Mo mit MoO<sub>3</sub> oder besser mit MoO<sub>3</sub>·SO<sub>3</sub> (s. d.).

**Eigenschaften.** Blauer Niederschlag, nur wenig lösl. in H<sub>2</sub>O, bleibt auch nach Trocknen an der Luft in H<sub>2</sub>O lösl. Die Lsg. ist stark blau und wird durch NH<sub>4</sub>Cl theilweise gefällt. Enthält lufttrocken noch H<sub>2</sub>O, das beim Erhitzen im Vakuum unter Zurücklassung eines schwarzen Pulvers entweicht. Löst sich in Säuren (zu Salzen?), durch NH<sub>3</sub> zerfällt es in hydratisches MoO<sub>2</sub> und Molybdat (Berzelius l. c.). Blaue Lsg., die durch längere Digestion mit Mo nicht weiter verändert wird. An der Luft wird nur langsam O aufgenommen. Die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-haltige Lsg. gibt beim Eindunsten eine extraktähnliche Masse, welche in Alk. lösl. ist und vielleicht ein Sulfat enthält. Durch Alkalien erfolgt die von Berzelius beobachtete Zersetzung (Muthmann l. c.).

**Grünes Oxyd**, welches Berzelius aus Mo und MoO<sub>3</sub> oder aus blauem Oxyd MoCl<sub>5</sub> und NH<sub>3</sub> erhielt und möglicherweise nach MoO<sub>2</sub>

+ 2MoO<sub>3</sub> (das blaue war nach ihm MoO<sub>2</sub> + 4MoO<sub>3</sub>) zusammengesetzt auffasste, scheint nach Muthmann ein Gemenge zu sein.

Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>. Von Schultze (J. pr. [2] 21. 440) durch Erhitzen von 4 Thln. MoO<sub>3</sub> mit 1 Thl. KJ als kryst., metallglänzendes Oxyd mit schmutzig blauem Strich erhalten.

Mo<sub>5</sub>O<sub>14</sub> ist die Zusammensetzung des Ilseemannits (Höfer, Zeitschr. für Min. 1871. 566). Nach Muthmann ist das Mineral mit Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> identisch. Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> und Mo<sub>5</sub>O<sub>14</sub> ist fast genau dasselbe und annähernd gleich Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

### Molybdäntrioxyd.

#### Molybdänsäure.

MoO<sub>3</sub>; MG. 143,78<sup>1)</sup>; 100 Thle. enthalten 66,70 Mo. 33,30 O.

Vorkommen. Als Molybdänit (Molybdänocker, Molybdin).

**Bildung und Darstellung.** Entsteht bei Oxydation von Mo, Mo-Oxyden und Mo-Sulfiden durch Glühen an der Luft, durch HNO<sub>3</sub> etc. Aus dem NH<sub>4</sub>-Salz erhält man MoO<sub>3</sub> durch Glühen an der Luft in dünnen Schichten (Ullik, A. 144. 205); durch Glühen in einer Platinschale und darauffolgendes 4- bis 5-stündiges Erhitzen auf dunkle Rothglut im O-Strom (Muthmann, A. 238. 117). Aus Molybdaten werden durch Säuren häufig Polymolybdate gefällt. Durch Kochen von MgMoO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O mit sehr überschüssiger HNO<sub>3</sub> oder auch durch Kochen von lösl. MoO<sub>3</sub>-Hydrat (s. d.) werden Niederschläge gewonnen, die bei 100° oder über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, aus MoO<sub>3</sub> mit 2,42 bis 2,79% H<sub>2</sub>O bestehen (Ullik). Aus den verschiedenen Molybdänmineralien werden als erste Produkte gewöhnlich MoO<sub>3</sub> und das Salz (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O dargestellt.

Aus Molybdänglanz. Durch Rösten in einem Rohre aus schwer schmelzbarem Glas und Sublimation der MoO<sub>3</sub> (Wöhler, A. 100. 376). Man erh. das gepulverte Material mit Sand gemischt in flachen Eisenschalen, extrahirt mit verd. NH<sub>3</sub>, entfernt durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelammonium Cu, dampft ab, nimmt neuerdings mit verd. NH<sub>3</sub> auf, filtr. und bringt zur Kryst. (Brunner, D. 150. 672; Wöhler, prakt. Min. analys.). Man verpufft Molybdänglanz mit KNO<sub>3</sub>, nimmt in H<sub>2</sub>O auf, reinigt durch Kryst. und fällt mit HNO<sub>3</sub> (Luchs, Arch. Pharm. [3] 93. 293). Svanberg und Struve (J. pr. 44. 264) fällen die Lsg. des Ammoniumsalses mit überschüssigem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, filtr., verdampfen zur Trockene, glühen, extrahiren mit H<sub>2</sub>O, bringen wieder zur Trockene und glühen mit S, worauf das reine MoS<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>O, zuletzt unter Zusatz von etwas K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ausgelaugt und dann oxydirt wird.

Aus Gelbbleierz. Man reinigt dieses zunächst durch Ausziehen mit sehr verd. HCl, digerirt es sodann mit konz. HCl, trennt vom PbCl<sub>2</sub>, entfernt durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> noch etwas Pb, dampft ab, nimmt in NH<sub>3</sub> auf, entfernt den Rest des Pb durch Schwefelammonium und bringt zur Kryst. (Ullik, A. 144. 205). Man erh. das feingepulverte Mineral

<sup>1)</sup> Minimum.

mit 1,25 Thl. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Eisen- oder Porzellanschalen bis zur völligen Aufschliessung, nimmt in viel  $\text{H}_2\text{O}$  auf und dampft die Lsg. zuletzt unter beständigem Umrühren ab, bis  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entweicht. Dabei scheidet sich  $\text{MoO}_3$  als weisser Niederschlag ab (Elbers, A. 83. 215). Delffs (P. A. 85. 450) schliesst mit  $\text{HNO}_3$  auf. Man schmilzt mit gleichviel  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , giesst die Schmelze vorsichtig vom  $\text{PbO}$  ab, löst in  $\text{H}_2\text{O}$ , reinigt mit  $\text{NH}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , verdampft mit  $\text{HNO}_3$  und entfernt  $\text{NaNO}_3$  durch Ausziehen mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Christl, D. 124. 398). Die Schmelzoperation greift die Tiegel stark an, weshalb man in eisernen Tiegeln ein Drittel Eisenfeile, in hessischen Tiegeln verkohlten Weinstein zusetzt. In letzterem Falle wird nicht  $\text{PbO}$ , sondern  $\text{Pb}$  abgeschieden. Das Natriummolybdat kann auch mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  geglüht werden, wobei ein Gemenge von  $\text{Mo}$  und  $\text{MoO}_2$  etc. erhalten wird, welches nach dem Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  durch Rösten in  $\text{MoO}_3$  verwandelt wird (Elbers, Debray, C. r. 46. 1098).

Folgende Methoden wurden noch angewendet: Glühen mit Kienruss im Cl-Strom, Ausziehen mit Alk., Abdampfen und Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  (Buchner und Mahler, A. 83. 320, vergl. auch v. Wich, A. 118. 43); Schmelzen mit Schwefelleber (Wittstein, J. 1852. 371); Kochen mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und S (Mauriti, Jahrb. der Pharm. 23. 138); Kochen mit  $\text{NaOH}$  und S oder Behandlung mit  $\text{NH}_3$  und S (Wöhler, A. 95. 374). Zur Reinigung des rohen  $\text{MoO}_3$  verwandelt man es in das  $\text{NH}_4$ -Salz und kryst. dieses um; doch kann man  $\text{H}_3\text{PO}_4$  nur schwierig entfernen, weshalb man diese mit Magnesiamixtur ausfällt. Nach Hundeshagen (Fr. 28. 166) genügt es, durch eine heisse konz. Lsg. des  $\text{NH}_4$ -Salzes einen kräftigen Luft- oder Dampfstrom zu leiten, es fällt ein weisser Niederschlag, frei von  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , den man mit ganz verd. Alk. wäscht. Er ist in  $\text{NH}_3$  llösl. und kann eventuell nochmals gleicher Behandlung unterworfen werden. Bei oxydirendem Glühen gibt er dichtes  $\text{MoO}_3$ .

Regenerirung der aus  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Bestimmungen erhaltenen Rückstände. Man fällt in der Wärme mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , wäscht aus, löst in  $\text{NH}_3$ , fällt mit Magnesiamixtur und dampft das Filtrat zur Kryst. Die Mutterlauge kommt wieder zu den Rückständen, die Kryst. werden abgewaschen, in 3 Thln.  $\text{NH}_3$  gelöst und die Lsg. mit  $15\text{HNO}_3$  versetzt, um wieder das gewöhnliche Reagens zu erhalten (Uelsmann, Fr. 16. 52). — Man dampft die wenig  $\text{H}_3\text{PO}_4$  enthaltenden Filtrate ein und erh. bis zur Verflüchtigung der  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , löst in  $\text{NH}_3$ , fällt etwa noch vorhandene  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mit Magnesiamixtur, säuert mit  $\text{HNO}_3$  eben an und filtr. die ausgeschiedene  $\text{MoO}_3$  ab (Fresenius, Quant. Anal. VI. Aufl. 1. 124; vergl. auch Maschke, Fr. 12. 380).

Eigenschaften. Weisses, talkähnliches Pulver, in der Hitze citronengelb, schmilzt bei Rothglut zu brauner Flüss. und erstarrt dann strahlig kryst. Sublimirt schon bei Schmelzwärme in glänzenden, dünnen, rhombischen Tafeln oder Nadeln (gemessen, Nordenskjöld, P. A. 112. 160). SG. 4,50 (Eggertz, J. pr. 79. 498), (der geschmolzenen) 4,39 bei  $21^\circ$  Schafarik, A. W. 47. [2] 256; Carnelley, Soc. 33. 273). S.  $759^\circ (\pm 2)$ . Spez. Wärme von geschmolzenem 0,1324 (Regnault), von pulverigem 0,154 (Kopp). Ist ein guter Leiter und wird leicht elektrolytirt (Bleekrode, P. A. [2] 3. 161), vergl. auch bei  $\text{Mo}_5\text{O}_{12}$ .  $\text{MoO}_3$  löst sich in 570 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ , leichter in heissem

(Berzelius). Die Lsg. röthet Lackmus und bräunt Curcuma auch in saurer Lsg. (Wittstein, auch Müller, J. 1860. 159). Nach dem Glühen unlösl. in Säuren, aber lösl. in kochender Lsg. von Weinstein, auch lösl. in schmelzendem  $\text{KHSO}_4$ . Ungeglühtes  $\text{MoO}_3$  ist llösl. in Säuren, auch in Lsgn. von  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{CrO}_3$ . Die Lsgn. sind im allgemeinen gelb und hinterlassen amorphe Rückstände, vergl. bei  $\text{MoO}_3\text{SO}_3$ , Phosphormolybdänsäure etc. Alkalien lösen auch geglühtes  $\text{MoO}_3$ . H gibt bei höherer T.  $\text{MoO}_2$ , bei Rothglut  $\text{Mo}_2\text{O}_3$ , bei Weissglut Mo; CO gibt  $\text{Mo}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{MoO}_2$  und schliesslich Mo;  $\text{H}_2\text{S}$  bei Glühhitze  $\text{MoS}_2$ ;  $\text{NH}_3$  gibt N-haltige Verbindungen (vergl. Mo und N);  $\text{HCl}$  gibt sublimirendes  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HCl}$ . Gibt nach Schulze (J. pr. [2] 21. 441) beim Schmelzen mit Chloriden  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  (s. d.) und auch im Luftstrom kein Cl.

$5\text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  oder  $9\text{MoO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , das auf nassem Wege bereitete und bei  $100^\circ$  oder bloss über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknete  $\text{MoO}_3$  (s. o.).

$\text{MoO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , gelbes Hydrat, scheidet sich manchmal beim Stehen einer salpetersauren Lsg. von Ammoniummolybdat — dem gewöhnlichen Reagens — ab. Gelbe, kryst. Krusten; die Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  röthet Lackmus und bräunt Curcuma. Lösl. in Säuren. Mit konz.  $\text{HNO}_3$  entsteht  $\text{MoO}_3$  (Millingk, Gmelin-Kraut, 1881. [2] 2. 170, auch Parmentier, C. r. 95. 839).

$\text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , weisses Hydrat, bildet sich nach Vivier (C. r. 106. 601) manchmal wie obiges Hydrat, welches auch durch Erhitzen mit dem etwas verd. Reagens in dieses übergeführt werden kann. Kleine Kryställchen. Ullik (l. c.) erhielt es auch einmal durch Zerlegung von  $\text{MgMoO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{HNO}_3$ .

**Kolloidales  $\text{MoO}_3$ .** ( $\text{MoO}_3$ )<sub>4</sub> (Sabanejeff) durch Dialyse einer stark salzsauren Lsg. von Natriummolybdat. Gelbe Flüss. von adstringirendem Geschmack, hinterlässt beim Verdunsten einen gummiartigen Rückstand, der erst nach Erhitzen auf Rothglut  $\text{H}_2\text{O}$ -frei ist (Graham, C. r. 59. 174). Enthält nach Sabanejeff (Ch. C. 1891. [1] 10) nach fünf-wöchentlichem Stehen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  noch  $7\text{H}_2\text{O}$ . Die Löslichkeit in  $\text{H}_2\text{O}$  ändert sich mit dem Grade der Trockenheit. MG. wurde nach der Gefrierpunktserniedrigung = 608 und 631 gefunden. Ullik (A. 144. 329 und 153. 373) erhielt lösl.  $\text{MoO}_3$  durch genaue Zersetzung von Baryummolybdat (durch Fällung von Na- oder  $\text{NH}_4$ -Salz mit  $\text{BaCl}_2$  bei Siedhitze dargestellt), mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als farblose, sauer und metallisch schmeckende Lsg., die über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  amorph, bei längerem Austrocknen immer weniger lösl. werdenden Rückstand hinterlässt. Nach mehreren Monaten enthält er 6,62%  $\text{H}_2\text{O}$  entsprechend  $\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ . Bei andauerndem Erhitzen auf 100, 120 oder 160 bis  $170^\circ$  bleiben Rückstände, die den Formeln  $\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ ,  $\text{H}_2\text{Mo}_6\text{O}_{25}$  entsprechen, bei  $250^\circ$  bleibt  $\text{MoO}_3$ . Durch Kochen der Lsg. mit  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  scheiden sich weisse Niederschläge ab.

Man bezeichnet  $\text{MoO}_3$  als „saurer“ Oxyd. Allerdings löst sich  $\text{MoO}_3$  in Säuren leichter als in  $\text{H}_2\text{O}$ , doch sind von definirten Verbindungen des  $\text{MoO}_3$  mit Säuren nur wenige bekannt. Die Molybdänschwefelsäure z. B. kann als  $\text{Mo}_2\text{SO}_4$  (dem Uranylsulfat vergleichbar) aufgefasst werden. Die Verbindungen des  $\text{MoO}_3$  mit Metalloxyden leitet man von  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  der „normalen“ Molybdänsäure ab. Ihre Salze besitzen aber geringe Stabilität und grosse Tendenz, Polymolybdate ( $\text{R}_2\text{MoO}_4 + x\text{MoO}_3$ ) zu bilden. Die Konstitution derselben wäre ähn-



lich jener der Polychromate zu denken. Dimolybdate ( $R_2Mo_2O_7$ ) entstehen beispielsweise durch Schmelzen von  $MoO_3$  mit Kalium- oder Natriumsalpeter, Tetramolybdate ( $R_2Mo_4O_{13}$ ) durch Kochen von  $MoO_3$  mit  $H_2O$  und Karbonaten, die Lsgn. derselben geben aber beim Verdunsten Kryst. von Trimolybdaten. Noch höhere Polymolybdate entstehen durch Einwirkung stärkerer Säuren. Eine eigenthümliche Beständigkeit zeigen auch Ammonium- und Natriumolybdate der Formel  $R_6Mo_7O_{24}$ , nach welcher auch das gewöhnliche  $NH_4$ -Salz des Handels zusammengesetzt ist. (Dieser Formel nähert sich auch  $R_{10}Mo_{12}O_{41}$ , vergl. die analogen W-Salze.) In Molybdaten, auch in Di- und Trimolybdaten können ein oder mehrere O-Atome durch S ersetzt werden. Interessante, bisher noch nicht ganz entwirrte Verhältnisse zeigt das Gebiet der sogen. komplexen Molybdänsäuren, deren bekanntester Repräsentant die Phosphormolybdänsäure ist. Zahlreiche derartige Verbindungen, welche ausser  $MoO_3$  noch die verschiedenen Säuren des J, P, As, Sb, auch V, Sn und Si enthalten, wurden dargestellt (vergl. auch die komplexen Säuren des W).

Reaktionen. Molybdate geben in konz. Lsg. mit HCl oder  $HNO_3$  (nicht mit  $H_2SO_4$ , Oxalsäure, Weinsäure, Essigsäure) häufig weisse Fällungen von Polymolybdaten, lösl. in viel  $H_2O$ .  $H_2S$  in saurer Lsg. färbt grünlichgelb oder blau und scheidet schliesslich, aber nur schwierig, alles Mo als braunen Niederschlag ab. Dieser ist lösl. in Schwefelammonium; die Lsg. wird durch Säuren nur schwierig, aber bei Zusatz von etwas Zn vollständig, gefällt. Molybdänsulfosalze lösen andere Sulfide, namentlich CuS (Debray, C. r. 96. 1616), aber auch FeS, HgS, CoS (Storch, B. 1883. 2015). Ammoniakalische Lsg. von  $MoO_3$  wird durch wenig Schwefelammonium dunkelroth oder (bei 0,08%) rothgelb. Reduktionsmittel geben im allgemeinen blaue, grüne oder braunrothe Lsgn. (vergl. bei  $Mo_3O_7$ ,  $MoO_2$  und bei blauem Oxyd.) Molybdate geben in Säuren lösl. Niederschläge mit  $BaCl_2$ ,  $MgCl_2 + NH_3$  lösl. in  $NH_4Cl$ , mit  $Pb(NO_3)_2$ ,  $HgNO_3$  gelblichweiss,  $AgNO_3$  llösl. in  $NH_3$ . Verhalten zu  $H_3PO_4$  etc. vergl. namentlich bei Ammoniumphosphormolybdat.  $K_4Fe(CN)_6$  verändert neutrale Molybdate nicht, färbt Trimolybdate hellroth, fällt Tetramolybdate dunkelroth und noch molybdänreichere Molybdate braunroth (Ullik).  $K_3Fe(CN)_6$  fällt nur allmählich und in stark saurer Lsg. KCNS färbt saure Lsgn. gelb, fügt man Zn hinzu, so entsteht eine vorübergehende karminrothe Lsg. (noch bei 1:300000), die Färbung geht in Ae. über (Braun, Fr. 2. 36; 6. 86). Auch nach Zusatz von  $SnCl_2$  und KCNS nimmt Ae. eine orangerothe, an der Luft braunroth werdende Färbung an (Braun, Fr. 6. 86). Kalium-xanthogenat gibt einen hellgelben bis fleischfarbenen Niederschlag, der bald violett wird, bei 1:500000 tritt nur eine Rosafärbung ein (Siewert). Gerbsäure gibt in essigsaurer Lsg. noch bei 1:400000 blutrothe bis gelbliche Färbung (vergl. Schindler, Fr. 27. 137). Verhalten zu  $H_2O_2$  vergl. S. 600.

Flammenreaktionen vergl. Bunsen (A. 138. 287), Farbenreaktionen mit Alkaloiden etc. Levy (C. r. 103. 1195). Bei der Elektrolyse von Molybdaten entsteht  $Mo_2O_3$  (s. d.).  $MoO_3$  wird bei Gegenwart von Zucker im Lichte rascher blau, als im Dunkeln (Eder, M. 1885. 500). Oxalmolybdänsäure wird bei Gegenwart von Feuchtigkeit im Lichte

blau, so dass damit Papierphotographien erzeugt werden können (Péchar, C. r. 108. 1052). Ueber die (bedeutende) Beeinflussung des optischen Drehungsvermögens von Weinsäure etc. durch Zusatz von Molybdaten vergl. Gernez (C. r. 104. 783; 106. 1527; 108. 942); Landolt (A. B. 1887. 957).

Spectren. Dem  $\text{MoO}_3$  entsprechende Mo-Verbindungen sind im allgemeinen farblos (komplexe Säuren meistens gelb), die niedrigerer Sättigung entsprechenden blau, grün oder roth, doch zeigen sie im Spectrum keine Streifen, sondern nur verschieden weite, einseitige Absorption (von der Pfordten, A. 222. 157). Die Sulfomolybdate zeigen nach Krüss (A. 225. 38) einseitige Absorption vom blauen Ende, und zwar um so weiter, je mehr S sie enthalten. Ein Funkenspectrum ist schwer zu erhalten, (beschrieben von Thalén (A. ch. [4] 18. 202).

Physiologische Wirkung. 1,6 g Ammoniummolybdat wirkt unter Schwächung der Herzaktion tödtlich auf Kaninchen. Bei Hunden wurden durch 3,2 g Erbrechen und Durchfall hervorgerufen. Molybdänwasserstoff (?), der bei Anwendung des Mo in der Zeugfärberei beobachtet wurde, wirkt reizend auf die Schleimbäute (Eulenberg nach Lewin, Toxikologie. 1885. 161).

Zur quantitativen Bestimmung (vergl. namentlich von der Pfordten, A. 222. 146 und Muthmann, A. 238. 111) wird  $\text{MoO}_3$  als  $\text{PbMoO}_4$  oder  $\text{HgMoO}_4$  abgeschieden, letzteres durch vorsichtiges Glühen in H als  $\text{MoO}_2$  oder besser durch heftiges Glühen (im Rosenschen Tiegel) als Mo gewogen.  $\text{MoO}_3$  ist zu flüchtig, um direkt geglüht und dann gewogen zu werden, man kann aber nach Zusatz von  $\text{PbO}$  glühen. Als  $\text{MoS}_3$  abgeschiedenes Mo wird als  $\text{MoS}_2$  gewogen. Auch durch Erhitzen im Strom von Cl oder HCl kann Mo als Chlorid oder als  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HCl}$  geschieden werden. Zur Titration dient  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  mit Gerbsäure als Tüpfelindikator (Schindler, Fr. 27. 137) oder Reduktion mit Zn (vergl. bei  $\text{Mo}_3\text{O}_7$ ) oder Erhitzen mit HCl und KJ (vergl. bei  $\text{MoO}_3\text{J}$ ).

Anwendung von Mo-Verbindungen. Derzeit wohl ausschliesslich in der analytischen Chemie zur Erkennung und Bestimmung der  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und als Alkaloidreagens. Die Anwendung in der Färberei dürfte eine vorübergehende gewesen sein. Vorschläge in dieser Richtung, welche auf Benutzung des blauen intermediären Oxydes, das Seide luft- und lichttucht färben soll, abzielen, wurden unter anderem gemacht von Bancroft (1818), v. Kurzer (D. 129. 139), Wagner (D. 205. 386), vergl. noch Hoffmann (Ber. über die chem. Ind. 1875. 1. 1018).

$[\text{Mo}_2\text{O}_7]$ .  $2\text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2, \text{HMoO}_4$ , Hypermolybdänsäure. Molybdate werden in saurer Lsg. durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  gelb gefärbt (Werther, J. pr. 83. 195; vergl. Schönn, Fr. 9. 41; siehe I. 437). Die gelbe Substanz geht nicht in Ae. über (Bärwald, Ch. C. 1885. 424) und scheint bei Gegenwart von viel  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beständiger zu sein, durch Kochen wird die Lsg. nicht entfärbt (Denigès, C. r. 110. 1007). Verdunstet man eine Lsg. von  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{H}_2\text{O}_2$ , so bleibt ein amorpher, gelber oder rother Rückstand, der sich in  $\text{H}_2\text{O}$  nicht mehr löst (Péchar, C. r.

112. 720). Die ursprüngliche Lsg. enthält wohl  $2\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ , wie aus der Existenz des Salzes  $\text{KMoO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (s. d.) folgt. Von Bärwald (l. c.) wurde ein komplizirtes K-,  $\text{NH}_4$ -, Ba- und Ag-Salz (s. d.) beschrieben (siehe auch Bd. I. S. 437).

## Molybdän und Chlor.

### Molybdändichlorid.

#### Chloromolybdänchlorid.

$\text{Cl}_4\text{Mo}_3\text{Cl}_2$  (über die Formel vergl. Blomstrand, J. pr. 77. 88; 82. 433); 100 Thle. enthalten 57,55 Mo und 42,45 Cl.

**Darstellung.** Entsteht durch Erhitzen höherer Chloride des Mo. Man vertheilt  $\text{MoCl}_3$  in mehrere Schiffchen, die im trockenen Cl-Strom im Verbrennungssofen erh. werden. Das erste Schiffchen enthält Oxychlorid, welches durch Erwärmen mit mässig verd.  $\text{HNO}_3$  entfernt werden kann (Liechti und Kempe, A. 170. 351; vergl. auch Blomstrand, J. pr. 77. 96). Bildet sich auch beim Erhitzen von Mo mit  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  oder in Cl-haltender  $\text{CO}_2$ .

**Eigenschaften.** Amorphe, gelbe Masse, luftbeständig und sehr schwer flüchtig. Unlös. in  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. in Alk. und Ae., llösl. in  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wlösl. in  $\text{HNO}_3$ . Verd. Alkalien lösen es mit gelber Farbe, konz. Alkalien scheiden schwarzes  $\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ab. Die gelbe, alkalische Lsg. scheidet durch schwache Säuren  $\text{Cl}_4\text{Mo}_3(\text{OH})_2$  Chloromolybdänhydroxyd ab. Durch stärkere Säuren werden Salze dieses Körpers, nach  $\text{Cl}_4\text{Mo}_3\text{R}_2$  zusammengesetzt, erhalten. Durch Behandlung von  $\text{Cl}_4\text{Mo}_3\text{Cl}_2$  mit  $\text{HBr}$  oder  $\text{HJ}$  werden 2Cl durch 2Br oder 2J ersetzt. Alle diese Körper enthalten  $\text{Cl}_4$  fester gebunden, so dass es mit  $\text{AgNO}_3$  nicht fällbar ist. In sauren Lsgn. derselben bringt  $\text{H}_2\text{S}$  keine Fällungen hervor, alkalische werden langsam zerlegt.  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  ist ohne Einwirkung (Blomstrand l. c.).

$\text{Cl}_4\text{Mo}_3\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , durch Lösen von  $\text{Cl}_4\text{Mo}_3\text{Cl}_2$  in mässig verd.  $\text{HCl}$  und Stehen; dünne, lichtgelbe Schuppen.

$\text{Cl}_4\text{Mo}_3\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  ebenso, aber durch Abdampfen auf dem Wasserbade; schöne, lichtgelbe, feine Nadeln oder Prismen, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk., Ae. Lsgn. in  $\text{H}_2\text{O}$  scheiden leicht Salz mit  $3\text{H}_2\text{O}$  ab. Durch viel  $\text{H}_2\text{O}$  wird  $\text{Cl}_4\text{Mo}_3(\text{OH})_2$  abgeschieden. Nach Liechti und Kempe (l. c.) kryst. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  gelöstes  $\text{Cl}_4\text{Mo}_3\text{Cl}_2$  mit  $4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  in wlösl. Nadeln.

$2\text{KCl} + \text{Cl}_4\text{Mo}_3\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Man löst  $\text{Cl}_4\text{Mo}_3\text{Cl}_2$  in  $\text{KOH}$ , übersättigt mit  $\text{HCl}$  und dampft ein; strohgelbe Kryst. Dissociirt mit  $\text{H}_2\text{O}$ , aus  $\text{HCl}$  umkrystallisirbar (Blomstrand, J. pr. 77. 108).

$2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Cl}_4\text{Mo}_3\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , analog dem vorigen.

**Chloromolybdänhydroxyd**  $\text{Cl}_4\text{Mo}_3(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (Blomstrand) wird aus der alkalischen Lsg. von  $\text{Cl}_4\text{Mo}_3\text{Cl}_2$  durch Essigsäure gefällt; lichtgelber, amorpher Niederschlag, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. Wenn mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, llösl. in Säuren, sonst schwieriger. Lösl. in  $\text{KOH}$ .

$\text{Cl}_4\text{Mo}_3(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  entsteht manchmal durch Einwirkung von  $\text{CO}_2$  der Luft auf obige kalische Lsg.; Kryställchen.

Chloromolybdänbromid  $\text{Cl}_4\text{Mo}_3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , aus Chlorid und warmer HBr; dünne Schuppen, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und verd. Säuren.

$\text{Cl}_4\text{Mo}_3\text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , ebenso, aber durch Abdampfen; llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , doch zersetzt es sich damit. Lösl. in Alk. und Ae.

$\text{Cl}_4\text{Mo}_3\text{Br}.\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$  fällt durch  $\text{H}_2\text{O}$  aus einer Lsg. von  $\text{Cl}_4\text{Mo}_3\text{Br}_2$  in Alk.

$2\text{KBr} + \text{Cl}_4\text{Mo}_3\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , Kryst., aus HBr umkrystallisierbar.

$2\text{NH}_4\text{Br} + \text{Cl}_4\text{Mo}_3\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , analog dem vorigen.

$\text{Cl}_4\text{Mo}_3\text{J}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  aus einer Lsg. von  $\text{Cl}_4\text{Mo}_3\text{Cl}_2$  oder  $\text{Cl}_4\text{Mo}_3(\text{OH})_2$  in heisser HJ; schuppigkryst. Fällung.

$\text{Cl}_4\text{Mo}_3\text{J}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , ebenso, durch Abdampfen; Prismen, gibt mit heissem  $\text{H}_2\text{O}$  eine J-freie Fällung.

$2\text{KJ} + \text{Cl}_4\text{Mo}_3\text{J}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  aus  $\text{Cl}_4\text{Mo}_3\text{J}_2$ , KOH und HJ; dunkelrothgelbe Kryst.

$2\text{NH}_4\text{J} + \text{Cl}_4\text{Mo}_3\text{J}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , analog dem vorigen.

### Molybdäntrichlorid.

$\text{MoCl}_3$ ; 100 Thle. enthalten 47,47 Mo, 52,53 Cl.

Bildung und Darstellung. Durch nicht zu starkes Erhitzen von  $\text{MoCl}_5$  in H (Blomstrand) oder mit Mo (Berzelius). Man erh.  $\text{MoCl}_5$  in demselben Glasrohre, in welchem man es dargestellt, vorsichtig auf etwa  $250^\circ$ , während trockener H darüber geleitet wird. Man operire derart, dass, nachdem beinahe alles  $\text{MoCl}_5$  umgewandelt ist, nochmals etwas unzersetztes  $\text{MoCl}_5$  über das Produkt sublimirt werden kann. Ist die T. zu hoch, so entsteht leicht etwas  $\text{MoCl}_2$  und  $\text{MoCl}_4$ .

Eigenschaften. Dem rothen P täuschend ähnlich. Luftbeständig, beim Erhitzen entsteht ein wolliges Sublimat, dann dunkelblauer Dampf, während  $\text{MoCl}_2$  zurückbleibt. Unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , doch wird es beim Kochen damit zersetzt, aus dieser Lsg. fällt dann NaOH braunes Hydroxyd. Fast unlösl. in Alk., unlösl. in HCl, lösl. in  $\text{HNO}_3$ ; mit blauer Farbe in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Diese Lsg. wird durch Erhitzen oder Zusatz von wenig  $\text{H}_2\text{O}$  grün.  $\text{NH}_3$  zersetzt beim Erhitzen lebhaft und gibt eine N-haltige Verbindung (Liechti und Kempe, A. 169. 350).

### Molybdäntetrachlorid.

$\text{MoCl}_4$ ; 100 Thle. enthalten 40,40 Mo, 59,60 Cl.

Geschichtliches. Berzelius erhielt durch gelindes Erhitzen von Mo in Cl (dabei tritt schwache Feuererscheinung auf) ein Chlorid, dem er die Formel  $\text{MoCl}_4$  beilegte. Auch Blomstrand's (J. pr. 71. 457) Analysen des so und durch Erhitzen von  $\text{MoO}_3$  und Kohle oder von  $\text{MoS}_2$  im Cl-Strom erhaltenen Chlorides ergaben dieselbe Formel. Später stellte Debray ebenfalls aus Mo und Cl ein Chlorid dar, dem nach

D. und Analyse die Formel  $\text{MoCl}_5$  zukommt. Erst 1873 wurde durch Liechti und Kempe die selbständige Existenz von  $\text{MoCl}_4$  und  $\text{MoCl}_5$  festgestellt, so dass es etwas ungewiss ist, auf welches Chlorid sich manche ältere Angaben beziehen.

**Bildung und Darstellung.**  $\text{MoCl}_4$  entsteht nach:  $2\text{MoCl}_3 = \text{MoCl}_4 + \text{MoCl}_2$ . Man erh.  $\text{MoCl}_3$  in einem Strome trockener  $\text{CO}_2$  auf dunkle Rothglut; das als intensiv gelber Dampf sich verflüchtigende  $\text{MoCl}_4$  wird von der  $\text{CO}_2$  weit fortgeführt und wird in einem langen und weiten Glasrohr kondensirt.

**Eigenschaften.** Braunes, undeutlich kryst. Pulver. Verändert sich an der Luft, sogar in trockener  $\text{CO}_2$ , auch ist es in derselben nicht unersetzt flüchtig. Vielleicht zerfällt es spontan in  $\text{MoCl}_5$  und  $\text{MoCl}_3$ . An der Luft erh. gibt es  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{MoO}_3\text{H}_2\text{Cl}_2$ . Mit  $\text{H}_2\text{O}$  gibt es unter Zischen eine unvollständige braune Lsg., ähnlich mit Alk. und Ae. Die blaugrüne Lsg. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird mit  $\text{H}_2\text{O}$  gelbbraun (Liechti und Kempe, A. 169. 351).

$3\text{MoCl}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 6\text{H}_2\text{O}$  (?) entsteht durch Verdunsten einer mit  $\text{MoCl}_4$  ges. Salmiaklsg. über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; grosse, octaëdrische Kryst. An der Luft zu brauner Lsg. zerfliessend. Die Lsg. wird durch  $\text{NH}_3$  braun gefällt (Blomstrand, J. pr. 71. 458).

$\text{MoCl}_4\cdot\text{PCl}_5$  entsteht durch Erhitzen von  $\text{MoCl}_4\cdot 2\text{PCl}_5$ ; metallglänzende Masse, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  mit schwarzer Farbe (Cronander, Bl. [2] 19. 500).

$\text{MoCl}_4\cdot 2\text{PCl}_5$  wird aus  $\text{PCl}_5$  und  $\text{MoCl}_4$  oder  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  erhalten; bläulich, kryst., lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  mit brauner Farbe (Cronander).

### Molybdänpentachlorid.

$\text{MoCl}_5$ ; MG. 272,75; 100 Thle. enthalten 35,16 Mo, 64,84 Cl.

Geschichtliches. Vergl. bei  $\text{MoCl}_4$ .

**Darstellung.** Man erh. Mo (in Schiffchen) in einer Glasröhre zunächst in einem Strome von  $\text{HCl}$  gelinde, bis sich kein wolliges Sublimat von O-haltenden Verbindungen mehr bildet, dann in einem O-freien Strom von Cl. Man darf dabei nur gelinde erhitzen, da sonst das  $\text{MoCl}_5$  theilweise dissociirt (Liechti und Kempe, A. 169. 345). Debray dest. schliesslich in trockener  $\text{CO}_2$ , um zurückgehaltenes Cl zu entfernen.

**Eigenschaften.** Dunkelgrüne Kryst. (Debray). Schwarz und moosgrünlich, wenn  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  enthaltend (Liechti und Kempe). Schmilzt bei  $194^\circ$ , siedet bei  $268^\circ$  und bildet dunkelrothen Dampf. SG. des Dampfes (bei  $350^\circ$ ) 9,40 bis 9,53, entsprechend  $\text{MoCl}_5$  (vergl. auch Roth, B. 3. 668). Löst sich unter Aufkochen, aber ohne Gasentwicklung in  $\text{H}_2\text{O}$  zu blauer oder grüner Lsg., die mit Alkalien braunes Hydroxyd ( $\text{MoO}_3$ ) und Molybdat liefert (Debray l. c.). An der Luft gibt es etwas Oxychlorid. Lösl. in Alk. und in Ae. mit grüner Farbe.  $\text{HCl}$

löst grün, die Lsg. wird mit  $\text{H}_2\text{O}$  braunroth und gelb.  $\text{HNO}_3$  löst farblos, konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  blaugrün. Gibt im H-Strom mässig erh.  $\text{MoCl}_3$  (Liechti und Kempe).

$\text{MoCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$  entsteht durch Erhitzen von 3 Mol.  $\text{PCl}_5$  mit 1 Mol.  $\text{MoO}_3$  auf  $710^\circ$  im zugeschmolzenen Rohre in grossen, schwarzgrünen Säulen neben einer rothbraunen Flüss. S. 125 bis  $127^\circ$ ; siedet unter Zersetzung in  $\text{POCl}_3$  und  $\text{MoCl}_3$  bei etwa  $170^\circ$ . Zersetzt sich rasch an der Luft. Lösl. in  $\text{CS}_2$ , unlösl. in Benzol und Chloroform (Piutti, G. 9. 538).

### Molybdänacichloride.

(Vergl. Blomstrand, J. pr. 71. 449, dort auch ältere Angaben, und Püttbach, A. 201. 123.)

A. Geringerer Sättigungskapazität als  $\text{MoO}_3$  entsprechend.  $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$  entsteht bei Darstellung von  $\text{MoOCl}_4$  als Nebenprodukt; hellbraunes Sublimat, leicht flüchtig (Püttbach l. c.).

$\text{Mo}_3\text{O}_3\text{Cl}_7$  entsteht durch Ueberleiten von H aus mässig erw.  $\text{MoOCl}_4$  und Extrahiren des Produktes mit  $\text{H}_2\text{O}$ ; braunrothe Nadeln, leicht flüchtig, ohne zu schmelzen, wlösl. in  $\text{HCl}$ , llösl. in  $\text{HNO}_3$  und Alkalien (Püttbach, A. 201. 134).

$\text{Mo}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$  ( $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_5$ ?), braunes Acichlorid, entsteht häufig bei Darstellung von Chloriden des Mo aus O-haltigen Verbindungen. Man leitet Cl über erh.  $\text{Mo}_2\text{O}_3$ , wobei die ersten Partien des Sublimates entfernt werden. Sodann reinigt man durch wiederholte Sublimation in H. Wenn sehr langsam sublimirt, gut ausgebildete, dunkelrothbraune Kryst., schmelzbar, ziemlich leicht flüchtig mit rothbraunem Dampf. Llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , die Lsg. ist farblos, wird dann grün, schliesslich blau (Blomstrand, J. pr. 71. 462).

B.  $\text{MoO}_3$  entsprechend.  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ , weissgelbes Acichlorid, entsteht durch Erhitzen von Molybdänchloriden an der Luft, manchmal schon in der Kälte, am besten durch Erhitzen von  $\text{MoO}_2$  in Cl, auch durch Glühen von  $\text{MoO}_3$  und Kohle im Cl-Strom neben anderen Chloriden (Blomstrand, J. pr. 71. 459, auch Svanberg und Struve u. A.). Auf dem letztgenannten Wege konnte Püttbach (A. 201. 125) ziemlich reichliche Mengen davon erhalten. Entsteht nicht durch Dest. einer Lsg. von  $\text{MoO}_3$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit NaCl (Rose, P. A. 75. 319). Es entsteht aus  $\text{MoO}_3$  durch Einwirkung von  $\text{PCl}_3$  neben blauem Oxyd (Michaelis, J. 1871. 249); von  $\text{PCl}_5$  neben Bichlorid (?) (Schiff, A. 102. 116); durch Glühen mit KCl (Schulze, J. pr. [2] 21. 441); durch Ueberleiten von dampfförmigem  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  neben  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Geuther, A. 106. 240). Gelblichweiss, amorph, schmilzt nur in geschlossenen Gefässen; bei gewöhnlichem Drucke sublimirt es bei niedriger T. in dünnen Blättchen oder moosartigen Aggregaten, doch tritt es unter Umständen in dünnen, quadratischen Tafeln auf, wahrscheinlich bei Gegenwart von braunem Acichlorid (Blomstrand, J. pr. 71. 468). Llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , auch Alk. Gibt mit H bei mässig erhöhter T. ein braunes Pulver von  $\text{MoO}_2$ , ebenso im CO-Strom bei Rothglut (Püttbach l. c.).

**Mo<sub>3</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>8</sub>** (rothes) entsteht, wenn man violettes Mo<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub> etwas höher als auf die zu seiner Bildung nöthige T. erh. Dabei entsteht etwas MoOCl<sub>4</sub> und MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nach:  $6\text{Mo}_3\text{O}_3\text{Cl}_6 = \text{Mo}_3\text{O}_5\text{Cl}_8 + 5\text{MoOCl}_4 + 4\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ . Hellrothe Nadeln, luftbeständig, unlösl. in HCl, lösl. in HNO<sub>3</sub>, unlösl. in kalter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, darin lösl. beim Erwärmen zu farbloser Lsg.

**Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>** (violettes), von Blomstrand manchmal bei Darstellung des grünen Acichlorids erhalten. Entsteht nach Püttbach durch häufiges Umsublimiren (im CO<sub>2</sub>- oder H-Strom) von MoOCl<sub>4</sub> neben etwas Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>. Ausgezeichnete, dunkelvioletten Prismen, schwer flüchtig, ohne zu schmelzen, zerfliesslich, lösl. in H<sub>2</sub>O, die Lsg. scheidet einen weissen Niederschlag ab (Blomstrand). An der Luft erh., reagirt es nach:  $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6 + \text{O} = 2\text{MoO}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2$  (Püttbach, A. 201. 131).

**MoOCl<sub>4</sub>** (grünes) mit 37,85 Mo, 55,85 Cl und 6,30 O, zuerst von Blomstrand (J. pr. 71. 460) erhalten, der diese Zusammensetzung nur andeutet, es aber als Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub>Cl<sub>32</sub> beschrieb. Püttbach (A. 201. 123) erhielt es nach:  $2\text{MoCl}_5 + 2\text{MoO}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2 = 4\text{MoOCl}_4$ , indem er entsprechende Mengen von Mo und MoO<sub>2</sub> getrennt in einem Rohre im Cl-Strom erh. und dann das gebildete MoCl<sub>5</sub> im Cl-Strom über das aus dem MoO<sub>2</sub> entstandene MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sublimirte. Blomstrand stellte sein Präparat durch Ueberleiten von Cl über mässig erw. MoO<sub>2</sub> dar, wobei das Produkt erst aufgefangen wurde, als sich rein blutrothe Dämpfe zeigten. Durch mehrmalige Sublimation wurde es gereinigt. Dunkelgrüne Krystallbündel oder Schuppen mit metallischem, grünem Schimmer. Scheint sich im direkten Sonnenlichte zu zersetzen. Schmilzt und verdampft unter 100°. Ganz wenig H<sub>2</sub>O gibt unter heftiger Einwirkung eine grüne Lsg., die durch etwas mehr H<sub>2</sub>O blau wird und mit noch mehr H<sub>2</sub>O einen blauen Niederschlag gibt (Blomstrand). Bei höherer T. gibt es Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>. Gibt mit H bei seiner Verdampfungs-T. Mo<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>7</sub>; leitet man mit Dämpfen von MoOCl<sub>4</sub> beladenen H durch ein schwach glühendes Rohr, so entsteht  $\frac{1}{2}\text{Mo}$ , MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, MoCl<sub>2</sub> (Püttbach).

**Salzsaure Molybdänsäure** MoO<sub>3</sub>·2HCl(MoO<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O=MoO(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>?) entsteht aus MO<sub>3</sub> und HCl-Gas bei 150 bis 200°; weiss, kryst., sehr flüchtig, nur in HCl-Atm. unzersetzt sublimirbar. Lösl. in H<sub>2</sub>O, die Lsg. gibt beim Abdampfen amorphes MO<sub>3</sub> (Debray, C. r. 46. 1101).

## Molybdän und Brom.

**Molybdändibromid**, Bromomolybdänbromid Br<sub>4</sub>Mo<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> (Ueber die Formel vergl. Blomstrand, J. pr. 77. 89; 82. 437.) entsteht durch Glühen von MoBr<sub>3</sub>. Man glüht Mo in Br-Dampf und schlämmt die wenigstflüchtigen Antheile mit H<sub>2</sub>O, um Mo zu entfernen (Blomstrand l. c.). Es entsteht dabei vorzüglich bei hoher T. und in mit Br beladener CO<sub>2</sub>. Bei lufthaltendem Br entstehen höhere Bromide und Oxybromide (Atterberg, J. 1872. 260). Gelbrothe Masse, feuerbeständig (über einer Bereziliuslampe), unlösl. in H<sub>2</sub>O, in HCl, in HNO<sub>3</sub>,

auch in Königswasser. Verhält sich gegen verd. und konz. Alkalien analog wie  $\text{Mo}_2\text{Cl}_6$  (s. d.).

**Bromomolybdänhydroxyd und dessen Salze** (Blomstrand, Atterberg).  $\text{Br}_4\text{Mo}_3(\text{OH})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  wird aus Lsgn. von  $\text{Br}_4\text{Mo}_3\text{Br}_2$  in verd. Alkalien durch verd. Säuren abgeschieden.

$\text{Br}_4\text{Mo}_3(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , ebenso durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder durch blosses Stehen an der Luft; nahezu würfelförmige Rhomboëder. Beide Hydrate sind bei  $90^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$ -frei, bei hoher T. bleibt  $\text{Br}_4\text{Mo}_3\text{O}$ .

**Brommolybdänchlorid**  $\text{Br}_4\text{Mo}_3\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , schweres, gelbes Pulver, wird durch Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  langsam zerlegt.

$\text{Br}_4\text{Mo}_3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Br}_4\text{Mo}_3\text{J}_2 + \text{Br}_4\text{Mo}_3(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O} = \text{Br}_4\text{Mo}_3\text{OHJ} + 4\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Br}_4\text{Mo}_3\text{F}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , gelbes, unlösl. Pulver, gibt mit  $\text{HS}_2$  Brommolybdänhydroxyd.

$\text{Br}_4\text{Mo}_3\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Kochen von  $\text{Br}_4\text{Mo}_3(\text{OH})_2$  mit wenig  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; gelbes Pulver, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. in viel überschüssiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

$\text{Br}_4\text{Mo}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , gelbes Pulver, wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  zerlegt.

$\text{Br}_4\text{Mo}_3(\text{C}_2\text{O}_4) + 4\text{H}_2\text{O}$ , dunkelgelber, kryst. Niederschlag.

$\text{Br}_4\text{Mo}_3(\text{CrO}_4) + 2\text{H}_2\text{O}$ , Niederschlag.

$\text{Br}_4\text{Mo}_3(\text{MoO}_4) + 2\text{H}_2\text{O}$ .

**Molybdäntribromid**  $\text{MoBr}_3$ . Man leitet Br-Dampf über mässig erh. Mo oder über  $\text{MoO}_2$  und Kohle. Zunächst entsteht etwas Oxybromid, dann sublimirt  $\text{MoBr}_3$  in leicht die Röhren verstopfenden, schwärzlichgrünen, verfilzten Nadeln. Daneben entsteht etwas leichter flüchtiges  $\text{MoBr}_4$ . Schwierig resublimirbar, da es dabei theilweise in  $\text{Mo}_3\text{Br}_6$  und Br fällt. Unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , Säuren oder verd. Alkalien. Durch konz. Alkalien entsteht  $\text{Mo}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Blomstrand, J. pr. 82. 435).

**Molybdäntetrabromid**  $\text{MoBr}_4$  entsteht in geringer Menge neben  $\text{MoBr}_3$  (s. d.) in etwas flüchtigeren, schwarzen Nadeln; schmelzbar, zerfällt beim Sublimiren theilweise in  $\text{Mo}_3\text{Br}_6$  und Br, zerfliesslich. Die Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  ist gelbbraun und gibt mit Alkalien rostbraunes  $\text{Mo}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Blomstrand, J. pr. 82. 434).

**Molybdänacibromid**  $\text{MoO}_2\text{Br}_2$  entsteht durch Erhitzen von  $\text{MoO}_2$  in Br-Dampf. Man schmilzt  $\text{MoO}_3$  mit  $\text{B}_2\text{O}_3$  oder  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und erh. die gepulverte Schmelze mit KBr (Blomstrand).  $\text{MoO}_3$  führt auch bei Gegenwart von O viele Bromide in Molybdat über unter Bildung von  $\text{MoO}_2\text{Br}_2$  (Schulze, J. pr. [2] 21. 44). Gelbrothe Krystalschuppen oder, wenn in ein erwärmtes Rohr sublimirt, deutlichere Tafeln, zerfliesslich, llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  unter schwacher Erwärmung zu farbloser Lsg. (Blomstrand).

## Molybdän und Jod.

Hydratisches  $\text{MoO}_2$  löst sich nach Berzelius in HJ zu rother Lsg., die beim Verdunsten einen kryst. Rückstand hinterlässt.

$\text{MoO}_2\text{J}$  entsteht nach Mauro und Danesi (Fr. 20. 507) aus Molybdaten, HCl und KJ nach:  $\text{MoO}_3 + 2\text{JH} = \text{MoO}_2\text{J} + \text{H}_2\text{O} + \text{J}$ , welche Reaktion zur titrimetrischen Bestimmung von Mo dienen kann. Die resultirende tiefrothe Flüss. gibt nach Entfernung des J eine wie



$K_2Cr_2O_7$  gefärbte Lsg., welche mit  $NH_3$  hydratisches  $MoO_3$  und Molybdat liefert.

**Molybdänjodsäure**  $H_3JMoO_8 + H_2O = (HO)_2JO \cdot OMoO_2 \cdot OH + H_2O$  entsteht durch Einwirkung verd.  $H_2SO_4$  in berechneter Menge auf ein äquimolekulares Gemenge von Baryumjodat und -molybdat in gelinder Wärme; amorph, in  $H_2O$  lösl. (Blomstrand, J. pr. [2] 40. 324).

$KJO_3 \cdot MoO_3 + 2H_2O$  oder  $(KO \cdot HO)JO \cdot OMoO_2 \cdot OH + H_2O$ . Jodsäure wird bei Gegenwart von  $HNO_3$  in einer Lsg. von  $Na_2MoO_4$  gelöst und eine konz. Lsg. von  $KNO_3$  zugefügt; farbloser Niederschlag mikroskopischer Nadeln, in  $H_2O$  unlösl. Ganz analog entsteht

$NH_4JO_3 \cdot MoO_3 \cdot H_2O$  oder  $(NH_4O \cdot HO)JO \cdot OMoO_2 \cdot OH$ . In  $H_2O$  noch weniger lösl. als das K-Salz, sonst sehr ähnlich.

Die Zusammensetzung der durch Thallium- und Bleisalzlsgn. in Lsgn. der freien Molybdänsäure erhaltenen rein weissen und amorphen Fällungen entsprach nicht der erwarteten (siehe bei Blomstrand l. c.).

**Molybdänüberjodsäuren.** Blomstrand (Z. anorg. Ch. 1. 10 bis 50) hat komplexe Verbindungen der Ueberjod- und Molybdänsäure von der allgemeinen Zusammensetzung  $H_5JO_6(MoO_3)_x$  dargestellt, theils im freien Zustande, theils in Form der Salze, worin  $x = 1, 4, 6$ . Da er dem J in der Gruppe der Halogene eine ähnliche Stellung zuweist, wie dem P in der Stickstoffgruppe, nur mit dem Unterschiede, dass J die maximale Valenz 7, P aber nur 5 bethätigt, so betrachtet er folgerichtig die Molybdänperjodsäuren als Analoga der Phosphormolybdänsäuren. Die Unterschiede in beiden Reihen von Verbindungen sind ausser durch die geringere W. des P noch bedingt durch die Fähigkeit des letzteren, die Bildung längerer Molybdänsauerstoffketten zu veranlassen. So steht z. B. der dreibasischen Duodeciphosphormolybdänsäure  $H-O-PO< \begin{matrix} (MoO_3)_5-MoO_2-OH \\ (MoO_3)_5-MoO_2-OH \end{matrix}$  die fünfbasische Hexa-

molybdänüberjodsäure  $\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} > JO \begin{matrix} / \\ \backslash \end{matrix} \begin{matrix} OMoO_2-OMoO_2-OH \\ OMoO_2-OMoO_2-OH \\ OMoO_2-OMoO_2-OH \end{matrix}$  gegenüber. Die

Konstitution der gegen Alkali vierbasischen Tetramolybdänperjodsäure

liesse sich durch  $\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} > JO \begin{matrix} / \\ \backslash \end{matrix} \begin{matrix} OMoO_2-OMoO_2-OH \\ OMoO_2-OMoO_2-OH \end{matrix}$  die der Monomolyb-

dänperjodsäure durch  $(HO)_4JO-OMoO_2-OH$  ausdrücken. Letztere Säure ist gegen  $NH_3$  dreibasisch.

**Hexamolybdänüberjodsäure** ist in der durch Einwirkung von  $H_5JO_6$  auf  $3Ba(MoO_3)_2$ ,  $3H_2SO_4$  und  $H_2O$  erhaltenen Lsg. enthalten, denn es lässt sich daraus das entsprechende Ca-Salz gewinnen.

Die Lsg. hinterlässt beim Verdampfen einen amorphen, durchscheinenden Rückstand.

$K_2JO_6(MoO_3)_6 + 6H_2O$  (die Analysen stimmen besser für  $K_5JO_6(MoO_3)_6 + K_4HJO_6(MoO_3)_6 + 12H_2O$ ). Wie das Na-Salz darzustellen, nur mit etwas geringerer Menge  $K_2CO_3$  als das Verhältniss  $KJO_4 : 6MoO_3 : 2K_2CO_3$  fordert. Grosse, glänzende Prismen des asymmetrischen Systems (gemessen), schwerer lösl. als das Na-Salz.

$Na_5JO_6(MoO_3)_6 + 17H_2O$  neben dem nachfolgenden Salze, aber als Hauptprodukt beim Erhitzen von  $Na_2H_3JO_6 + 6MoO_3 + Na_2CO_3$  unter

H<sub>2</sub>O und Abdampfen der Lsg. erhalten, rhomboëdrische Kryst. (gemessen), leicht lösl. Davon durch Auslesen zu trennen

**Na<sub>5</sub>JO<sub>6</sub>(MoO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> + 13H<sub>2</sub>O**, gelbliche Tafeln des asymmetrischen Systems. Diese Na-Salze geben Fällungen mit: BaCl<sub>2</sub> sofort, kryst.; mit SrCl<sub>2</sub> erst nach einiger Zeit, kryst.; Bleizucker stark, amorph; AgNO<sub>3</sub> deutlich kryst.; MnCl<sub>2</sub> und ZnCl<sub>2</sub> erst nach einiger Zeit in Form kryst. Krusten, untermischt mit Flocken; NH<sub>3</sub> kryst. Keine Fällung mit CaCl<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>.

**Li<sub>5</sub>JO<sub>6</sub>(MoO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> + 15H<sub>2</sub>O**, rhomboëdrisch (gemessen) neben

**Li<sub>5</sub>JO<sub>6</sub>(MoO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> + 9H<sub>2</sub>O**, prismatisch, aus H<sub>5</sub>JO<sub>6</sub> + 6MoO<sub>3</sub> + 2 1/2 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> durch Erhitzen unter H<sub>2</sub>O.

**(NH<sub>4</sub>)<sub>5</sub>JO<sub>6</sub>(MoO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> + 6H<sub>2</sub>O**, anscheinend dimorph; vierseitige, durchsichtige Tafeln, isomorph mit dem K-Salze und sechsseitige, rhombische Krystallblätter von scheinbar rhombischem Bau. Beide Formen gemessen. Wird aus dem Natriumhexamolybdänperjodat durch Umsetzung mit NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> gewonnen Löslichkeit ähnlich der des K-Salzes.

**Ca<sub>5</sub>[JO<sub>6</sub>(MoO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> + 26H<sub>2</sub>O** aus der freien Säure und CaCO<sub>3</sub> erhalten. Scheidet sich erst aus sehr stark konz. Lsg. in undeutlich ausgebildeten undeutlichen Kryst. aus.

**Ca<sub>2</sub>HJO<sub>6</sub>(MoO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> + 10H<sub>2</sub>O** entsteht, wenn man H<sub>5</sub>JO<sub>6</sub> mit 6MoO<sub>3</sub> und 2 1/2 CaCO<sub>3</sub> unter H<sub>2</sub>O erh., noch bevor alles gelöst ist, filtr. und abdampft. Glänzende, dünne Prismen, schwieriger lösl. als das normale Salz.

**Sr<sub>2</sub>NaJO<sub>6</sub>(MoO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> + 10H<sub>2</sub>O** durch Fällung einer Lsg. des Na-Salzes mit SrCl<sub>2</sub>; Krystallkrusten von aneinandergefügt, kleinen Prismen.

**Ba<sub>5</sub>Na<sub>2</sub>[JO<sub>6</sub>(MoO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sub>4</sub> + 28H<sub>2</sub>O** wird aus konzentrierteren Lsgn. des Na-Salzes mittelst BaCl<sub>2</sub> als sofort entstehender Niederschlag mikroskopischer, dünner Prismen erhalten; sehr wenig lösl.

**MnNa<sub>3</sub>JO<sub>6</sub>(MoO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> + 16H<sub>2</sub>O** aus dem Na-Salze und MnCl<sub>2</sub>; rhomboëdrische, fast farblose, kleine Kryst.

**Tetramolybdänüberjodsaures Ammonium** (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>HJO<sub>6</sub>(MoO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> scheidet sich auf Zusatz von NH<sub>3</sub> zur konz. Lsg. des Ammoniumhexamolybdänperjodats als kryst. Fällung ab. Aus wässriger Lsg. grössere prismatische Kryst.

**Ammoniumnatriummonomolybdänperjodat** (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>NaH<sub>3</sub>JO<sub>6</sub>MoO<sub>3</sub> + 8H<sub>2</sub>O oder (NH<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>JO(OH)<sub>2</sub>.O.MoO<sub>2</sub>.ONa + 8H<sub>2</sub>O entsteht als kryst. Niederschlag bei tropfenweisem Zusatz von NH<sub>3</sub> zur konz. Lsg. des Natriumhexamolybdänperjodats. Nach dem Umkryst. dünne, vierseitige Tafeln, asymmetrisch, sehr ähnlich den Kryst. der K- und Na-Salze der Hexasäure, jedoch nicht isomorph mit diesen. In H<sub>2</sub>O unlösl. Wurde auch durch Erhitzen von Na<sub>2</sub>H<sub>3</sub>JO<sub>3</sub> + MoO<sub>3</sub> + 1/2 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit H<sub>2</sub>O und Zusatz von NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> nach eingetretener Lsg. gewonnen.

**18K<sub>2</sub>O. J<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. 52MoO<sub>3</sub>. 50H<sub>2</sub>O.**

**7K<sub>2</sub>O. 2J<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. 24MoO<sub>3</sub>. 33H<sub>2</sub>O.**

Die Darstellung von komplexen Molybdänüberjodsauren mit 2, 3 und mehr als 6MoO<sub>3</sub> für je 1 Mol. Ueberjodsäure vermochte Blomstrand nicht zu bewerkstelligen.

## Molybdän und Fluor.

Nur die Oxyfluoride und deren Doppelsalze sind eingehender studirt.

[**MoFl<sub>3</sub>**.] Die aus den Mutterlaugen von **MoOFl<sub>3</sub>.2KFl.H<sub>2</sub>O** (s. w. u.) durch Abdampfen zu erhaltenden violetten Kryställchen entsprechen vielleicht diesem Fluorid. Auch Berzelius erhielt aus der unkrystallisirbaren Lsg. von **Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** in **HFl** schwerlösl. Abscheidungen durch **KFl** (flockig), **NaFl** (kryst.), **NH<sub>4</sub>Fl** (flockig).

[**MoFl<sub>4</sub>**.] Die Lsg. von hydratischem **MoO<sub>2</sub>** in **HFl** gibt beim Verdunsten schwarze Kryställchen, welche mit rother Farbe in **H<sub>2</sub>O** lösl. sind. Die Lsg. gibt schwerlösl. Abscheidungen mit **KFl** (Berzelius). Gladstone (Ch. N. 2. 99) erhielt aus in **HCl** gelöstem **MoO<sub>2</sub>** durch **HFl** einen weissen Niederschlag, welcher **Mo**, **Cl** und **Fl**, aber kein **H<sub>2</sub>O** enthielt. Mauro und Panebianco (B. 15. 2510) erhielten hierher gehörige Verbindungen aus hydratischem **MoO<sub>2</sub>** und verd. Lsgn. von **KFl.HFl** oder aus konz. Lsgn. von **NH<sub>4</sub>Fl.HFl** als rothbraune Kryst.

[**MoFl<sub>5</sub>** entsprechend.] **MoOFl<sub>3</sub>.2KFl.H<sub>2</sub>O**, aus einer heissen konz. Lsg. von **KFl.HFl** und **MoCl<sub>3</sub>** oder hydratischem **MoO<sub>2</sub>**, in letzterem Falle neben einer rothen Mutterlauge erhalten (siehe **MoFl<sub>3</sub>**). Auch durch Elektrolyse von **MoO<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub>.2KFl.H<sub>2</sub>O**. Grünblaue, glänzende Blätter, monoklin (gemessen), lösl. in Säuren mit blauer Farbe, in **H<sub>2</sub>O** unter Zersetzung mit rothbrauner. Reduzirt **KMnO<sub>4</sub>** und ammoniakalisches **AgNO<sub>3</sub>**.

**3MoOFl<sub>3</sub>.5KFl.H<sub>2</sub>O** aus obigem Salz durch Lösen in **HFl** und Konzentriren; blaue, glänzende Nadeln, hexagonal, in **H<sub>2</sub>O** unter Zersetzung lösl. (Mauro, G. 19. 179).

**MoOFl<sub>3</sub>.2NH<sub>4</sub>Fl**. Man löst **MoO<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O** in **HFl**, versetzt mit **NH<sub>3</sub>**, bis die Lsg. rothgelb, und wieder mit **HFl**, bis sie eben wieder grün ist, und dampft ein. Oder man elektrolysiert stark fluorwasserstoffsaurer Lsg. von **MoO<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub>.3NH<sub>4</sub>Fl**; himmelblaue bis grüne Kryst., isomorph mit **MoO<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub>.2NH<sub>4</sub>Fl** und den entsprechenden Niobverbindungen (Mauro l. c.).

**3MoOFl<sub>3</sub>.5NH<sub>4</sub>Fl.H<sub>2</sub>O**, aus obigem Salz durch Lösen in **HFl** und Konzentriren erhalten; kleine, glasglänzende, himmelblaue, hexagonale Kryställchen (Mauro l. c.).

**MoOFl<sub>3</sub>.ZnFl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O** (Mauro, Z. anorg. Ch. 2. 25), blaue Kryst.

**MoOFl<sub>3</sub>.CuFl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O**, blaue Kryst. (gemessen, Mauro, Z. anorg. Ch. 2. 25). Siehe im Original insbesondere die interessante Aufzählung isomorpher Verbindungen.

[**MoFl<sub>6</sub>** entsprechend.] **MoO<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub>** entsteht nach Schulze (J. pr. [2] 21. 442) beim Glühen von **MoO<sub>3</sub>** mit Fluoriden (Kryolith, Fluorblei) in einem Strome von **CO<sub>2</sub>** oder **O**; weisses, schwach bläuliches, unkryst. Sublimat, verdampft bei gelindem Erhitzen. Zersetzt sich an der Luft in **HFl** und **MoO<sub>3</sub>**. Doppelverbindungen von **MoO<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub>** mit **Fl**-Metallen wurden zuerst von Berzelius erhalten, von Delafontaine (Arch. sc. phys. nat. 30. 240) in grösserer Anzahl eingehender untersucht.

**MoO<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub>.KFl.H<sub>2</sub>O**, durch Auflösen von **MoO<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub>.2KFl.H<sub>2</sub>O** oder eines sauren Kaliummolybdates in **HFl** und Abdampfen erhalten; durch-

sichtige, seideglänzende Prismen. Gibt bei allmählichem Erhitzen an der Luft  $K_2Mo_2O_7$ , bei raschem entweicht ein Molybdänfluorid.

**$MoO_3.Fl.2KFl.H_2O$ .** Man löst  $MoO_3$  in  $HFl$  und fügt  $KFl$  hinzu. Man löst  $K_2MoO_4$  in etwas überschüssiger  $HFl$  (Berzelius, Delafontaine). Borsäureähnliche, glänzende Schuppen, triklin (gemessen Marignac, scheint krystallographische Aehnlichkeit mit der entsprechenden W-Verbindung zu besitzen). Luftbeständig, geht beim Schmelzen an der Luft in  $K_2MoO_4$  über, lösl. in heissem  $H_2O$ .

**$MoO_2.Fl_2.2NaFl + \frac{1}{2}H_2O$**  aus  $Na_2MoO_4$  und  $HFl$ ; Krusten (Delafontaine).

Ueber Doppelverbindungen von  $MoO_2.Fl_2$  mit  $NH_4Fl$ , auch Erörterung ihrer krystallographischen Beziehungen vergl. Mauro (Mem. Ac. d. Lincei [4] 4. 481; G. 18. 120; 19. 179; 20. 109), welcher die folgenden Verbindungen beschrieb, mit denen die von Delafontaine (l. c.) dargestellten und anders formulirten identisch sind.

**$MoO_2.Fl_2.NH_4Fl$** , monoklin (Mauro).

**$[MoO_2.Fl_2.NH_4Fl + H_2O]$** , rhombisch (Delafontaine).

**$3MoO_2.Fl_2.5NH_4Fl + H_2O$** , hexagonal (Mauro).

**$MoO_2.Fl_2.2NH_4Fl$** , „normales“ Salz, orthorhombische Täfelchen (Mauro).

**$[MoO_2.Fl_2.2NH_4Fl + H_2O]$** , sechsseitige Täfelchen (Delafontaine).

**$MoO_2.Fl_2.3NH_4Fl$**  aus gewöhnlichem Ammoniummolybdat,  $NH_4Fl$  und  $HFl$ ; orthorhombische Prismen (Mauro).

**$MoO_2.Fl_2.4NH_4Fl + (NH_4)_2MoO_4 = 2MoO_2.Fl_2.NH_4Fl(NH_4)_2O$** , octaëdrisch (Mauro).

**$MoO_3.2NH_4Fl$**  aus  $MoO_2.Fl_2.3NH_4Fl$  und  $NH_3$  als mikrokryst. Niederschlag, prismatische Kryst. (Mauro).

**$MoO_2.Fl_2.ZnFl_2.6H_2O$** , durch Lösen von  $Zn$  oder  $ZnO$  und  $MoO_3$  in  $HFl$ ; hexagonale Kryst., isomorph mit  $TiFl_3.ZnFl_2.6H_2O$ . Gibt bei raschem Erhitzen  $ZnO$ , bei langsamem  $ZnMoO_4$  (Delafontaine).

**$MoO_2.Fl_2.CdFl_2.6H_2O$** , analog dem vorigen.

**$MoO_2.Fl_2.CoFl_2.6H_2O$** , gut ausgebildete Kryst., isomorph mit  $SiFl_4.CoFl_2.6H_2O$ .

**$MoO_2.Fl_2.NiFl_2.6H_2O$** , isomorph mit dem Co-Salz.

**$MoO_2.Fl_2.CuFl_2.4H_2O$** , himmelblaue Kryst., isomorph mit  $MoOFl_3.CuFl_2.4H_2O$  (Mauro, Z. anorg. Ch. 2. 25).

[ $MoFl_8$  entsprechend.]  **$MoO_3.Fl_2.KFl + H_2O$**  aus  $MoO_2.Fl_2.2KFl.H_2O$  durch Auflösen in  $H_2O_2$  und Abkühlen der gelben Lsg.; gelbe Blättchen, luftbeständig, wlösl. in kaltem, lösl. in heissem  $H_2O$ . Bei  $100^\circ$  entweicht  $H_2O$ , dann  $O$ . Reduzirt  $KMnO_4$  unter Entwicklung von  $O$  A. Piccini, Rendic. Ac. d. Linc. 7. 267).

## Molybdän und Schwefel.

**Molybdändisulfid**  $MoS_2$  mit 59,99 Mo und 40,01 S, findet sich mineralisch als Molybdänglanz. Die beim Glühen beständigste S-Verbindung des Mo. Auch beim Glühen von  $MoO_3$  mit S oder  $H_2S$  (Scheele) oder beim Glühen von Kaliummolybdat mit S (Svanberg und Struve).

In Täfelchen von den Formen des Molybdänglanzes erhalten von de Schulten (Bl. Soc. fr. Minéral. 12. 527) durch Schmelzen von  $K_2CO_3$  mit S und  $MoO_3$ . Schwarzes, glänzendes Pulver, graphitähnlich, SG. von natürlichem Molybdänglanz 4,44 bis 4,9; von künstlichem Molybdänglanz 5,06 (Schulten), unschmelzbar, spez. Wärme (des natürlichen) 0,1067 (Neumann), (des künstlichen) 0,1233 (Regnault). Wird durch starkes Glühen in H vollständig zu Mo reduziert (v. d. Pfordten, B. 17. 731). Wird beim Glühen in  $H_2O$ -Dampf zersetzt (Regnault, A. ch. 62. 385), auch durch Cl, schwieriger durch Br (Blomstrand). Vergl. bei Darstellung von Mo-Verbindungen.

**Molybdäntrisulfid**  $MoS_3$  mit 49,99 Mo und 50,01 S, entsteht durch Zerlegung von Sulfomolybdaten mit Säuren. Man sättigt Alkalimolybdat mit  $H_2S$  oder versetzt mit Ueberschuss von Schwefelammonium, fügt  $H_2SO_4$  hinzu und kocht. Rothbrauner Niederschlag, nach dem Trocknen schwarzbraun, etwas lösl. in  $H_2O$ . Gibt beim Erhitzen  $MoS_2$ . Schwierig lösl. in KOH, leicht in  $K_2S$  (Berzelius, P. A. 7. 429). Im H-Strom erh., gibt es Mo (v. d. Pfordten, B. 17. 731). Kolloides Molybdänsulfid: Wininger (Acad. belge [3] 15. 390). Ueber Sulfomolybdate vergl. bei  $K_2MoS_4$ , Mo und Na, Mo und  $NH_4$ , Mo und Ba.

**Molybdäntetrasulfid**  $MoS_4$  mit 42,85 Mo, 57,15 S entsteht durch Zersetzung von  $H_2MoS_5$  mit Mineralsäuren. Man löst  $K_2Mo_2O_7$  (durch Schmelzen von  $30 MoO_3$  mit  $14,4 K_2CO_3$ ) in 120 ccm kochendem  $H_2O$ , filtr. vom ungelösten, verd. mit 350 ccm  $H_2O$ , übersättigt bei  $15^\circ$  mit  $H_2S$ , erw. auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Ausscheidung von blutrothen Kryst. von  $KHMoS_5$ , deren Menge sich beim Erkalten noch beträchtlich vermehrt. Gleichzeitig scheiden sich schwarzes  $MoS_2$  und  $MoS_3$ , auch gallertige Sulfomolybdate ab. Man schüttelt mit 8 bis 9 l eiskaltem  $H_2O$ , dekantirt nach 12 Stunden, filtr. und wäscht mit kaltem  $H_2O$ , bis das Filtr. durch HCl nicht mehr schwarz, sondern roth ( $H_2MoS_5$ ) gefällt wird. Endlich extrahirt man mit  $H_2O$  von 30 bis  $40^\circ$  und fällt diese  $KHMoS_5$ -haltende Lsg. (aber ohne die letzten Auszüge) mit HCl. Der Niederschlag wird mit  $H_2O$ , Alk.,  $CS_2$  gewaschen, bei  $60^\circ$  getrocknet, nochmals mit  $CS_2$  extrahirt. Bei  $100^\circ$  im  $H_2S$ -Strom getrocknet, hält er noch 6%  $H_2O$ , bei  $140^\circ$  ist er  $MoS_4$ . Ausbeute 15 bis 25%. Es verlaufen folgende Reaktionen:  $K_2Mo_2O_7 + 7 H_2S = K_2Mo_2S_7 + 7 H_2O$ ;  $K_2Mo_2S_7$  zerfällt theilweise in  $K_2MoS_4 + MoS_3$  und gibt auch mit  $H_2S$ :  $KHMoS_5 + KSH + MoS_2$ ;  $KHMoS_5 + HCl = KCl + H_2S + MoS_4$ . Kann auch, aber nur in geringer Menge, aus  $MoS_3$  und  $K_2S$  erhalten werden. Dunkelzimmtbraunes Pulver. Oxydirt sich etwas an der Luft. Löst sich in  $H_2SO_4$  mit röthlichgelber Farbe, in  $K_2S$  schön roth (Krüss, A. 225. 40, vergl. auch Berzelius, P. A. 7. 261).

**Persulfomolybdänsäure**  $H_2MoS_5$  wird durch Fällung einer wässrigen Lsg. von  $KHMoS_5$  (vergl. bei  $MoS_4$ ) mit verd. Essigsäure, Waschen mit  $H_2O$ , Alk., Ae.,  $CS_2$  und  $H_2O$ -freiem Ae. und Trocknen im Vakuum erhalten. Feucht rothbraun, trocken braunroth, unlösl. in  $H_2O$ , Alk., Ae., Essigsäure, durch HCl entsteht allmählich  $MoS_4$  und  $H_2S$ ,  $H_2SO_4$  löst es rothgelb. Beim Erhitzen unter Luftabschluss auf  $140^\circ$  bleibt  $MoS_4$  an der Luft unter Feuererscheinung  $MoO_3$ .  $NH_3$  löst es nicht, NaOH leicht beim Kochen unter Zersetzung. KSH löst es zu  $KHMoS_5$ ,  $K_2S$  vielleicht zu  $K_2MoS_5$ . Beim Kochen erfolgt Abscheidung von  $MoS_3$ .

und S (Krüss l. c.). Vergl. noch  $\text{KHM}\text{oS}_5$ . Berzelius (vergl. auch dessen Lehrbuch) beschrieb viele durch Fällung von  $\text{K}_2\text{MoS}_5$  mit Metallsalzen erhaltene Persulfomolybdate. Diejenigen des Ba, Mg, Zn, Sn, Pb, Cu, Ag, Hg, Ce, Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, U, Pt sind braunrothe oder dunkelbraune, unlösl. Fällungen. Das Ca-Salz fällt auf Zusatz von Alk., das Li-Salz ist ein hellgelbes, kryst. Pulver. Nach Krüss sind sie Gemenge.

**Molybdänschwefelsäure**  $\text{MoO}_3 \cdot \text{SO}_3$  ( $\text{MoO}_2 \cdot \text{SO}_4$ ) entsteht durch Abdampfen einer Lsg. von  $\text{MoO}_3$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Schultz-Sellack, B. 4. 14). Man sättigt siedend heisse konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{MoO}_3$  und wäscht die beim Erkalten ausfallenden Säulen mit Alk. und Ae.; sehr hygroskopisch (Muthmann, A. 238. 126), beim Erhitzen entweicht  $\text{SO}_3$  (Schultz-Sellack).

[ $\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  von Andersen (Berz. J. 22. 161), wurde von Schultz-Sellack (l. c.) nicht erhalten.]

## Molybdän und Stickstoff.

Lässt man nach Uhrlaub (P. A. 101. 605) auf Molybdänchlorid, welches durch Glühen von Mo in Cl erhalten wurde, trockenes  $\text{NH}_3$  einwirken, so reagirt dieses unter starker Erwärmung, so dass gebildetes  $\text{NH}_4\text{Cl}$  theilweise verdampft. Erw. man dann noch etwas, so erstarrt alles zu einer blasigen, grauen Masse, die zerrieben an  $\text{H}_2\text{O}$  manchmal  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , manchmal Molybdänchlorid abgibt. Es bleibt ein graues Pulver, das bei Luftzutritt erh.  $\text{NH}_3$  entwickelt, dann spontan erglüht und bei längerem Erhitzen  $\text{MoO}_3$  zurücklässt. Mit  $\text{NaClO}$  gibt es N, mit  $\text{KOH}$  geschmolzen oder in H geglüht  $\text{NH}_3$ . Es entspricht der Formel  $\text{Mo}_5\text{N}_{10}\text{H}_4 = 4\text{MoN}_2 + \text{Mo}(\text{NH}_2)_2$ , „Molybdänitret + Molybdänamid“. Bei etwas höherer T. dargestellt enthält es mehr Mo; erreicht die T. schwache Glühhitze, so entspricht es  $\text{Mo}_5\text{N}_{10}\text{H}_4 = 4\text{Mo}_2\text{N}_2 + \text{Mo}(\text{NH}_2)_2$ . Bei lebhafter Glühhitze entsteht  $\text{Mo}_3\text{N}_2$ , „Trimolybdänitret“, resp. ein Gemisch von diesem mit  $\text{Mo}_2\text{N}_2$  und bei Weissglut nur Mo. Keine der Verbindungen lässt sich ganz rein darstellen, ihre selbständige Existenz ist daher fraglich. Bei Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf erw.  $\text{MoO}_3$  entstehen N-, H- und O-haltende Körper, bei höherer T. nur N- und O-haltende Produkte und bei Weissglut ebenfalls Mo. Auch Tuttle (A. 101. 285) kam zu ähnlichen Resultaten, doch erwähnt er, dass diese Substanzen mit Kalilauge kein  $\text{NH}_3$  geben. Wöhler (A. 105. 258) erhielt durch gemeinsame Sublimation von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit Molybdänchlorid N-haltende Substanzen von halbmetailischem Ansehen.

## Molybdän und Phosphor.

**Molybdänphosphid**  $\text{MoP}$  wurde schon von Pelletier erhalten. Man glüht 1 Thl.  $\text{MoO}_3$  und 2 Thle. Ca enthaltende  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sehr heftig im Kohletiegel und extrahirt mit  $\text{HCl}$  und  $\text{NaOH}$ . Graues, kryst. Pulver, SG. 6,167, sehr schwer schmelzbar, leitet die Elektrizität.

Oxydirt sich ohne Feuererscheinung beim Glühen an der Luft. Lösl. in heisser  $\text{HNO}_3$ . Schmelzendes  $\text{KNO}_3$  oxydirt es unter Feuererscheinung (Wöhler und Rautenberg, A. 109. 374).

### Phosphormolybdänsäure.

$\text{MoO}_3$  ist in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  lösl. (Berzelius). Aus Molybdaten fällt  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bei Gegenwart von  $\text{NH}_3$  in saurer Lsg. einen gelben, sehr unlösl. Niederschlag. Er enthält  $\text{NH}_3$  und so wenig  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , dass diese vom Entdecker Gmelin (dessen Handbuch 1844. 2. 501) für unwesentlich angesehen wurde. Svanberg und Struve empfahlen die Bildung des Niederschlags als qualitative Reaktion auf  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , hielten ihn aber auch noch für ein  $\text{NH}_4$ -Salz einer modifizirten Molybdänsäure. Sonnenschein (J. pr. 53. 342) zeigte dann dessen Benutzung zur quantitativen Bestimmung der  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{HPO}_3$  geben keinen solchen Niederschlag (Rose, P. A. 76. 26), oder erst nach ihrer Umwandlung in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Struve, J. pr. 54. 288). Durch Digestion des gelben Niederschlags mit Königswasser wird  $\text{NH}_3$  zerstört und man erhält die ausgezeichnet kryst. freie Phosphormolybdänsäure (Debray), die auch aus  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{MoO}_3$  direkt entsteht. Sie gibt dem  $\text{NH}_4$ -Salz sehr ähnliche gelbe Niederschläge mit Salzen des K, Rb, Cs, Th, auch vieler organischer Basen. Na- und Li-Salze werden nicht gefällt.  $\text{H}_2\text{S}$  gibt eine Fällung von Molybdänsulfid, während die entsprechende W-Verbindung nicht gefällt wird. In den gelben Niederschlägen fanden Debray u. A. das Verhältniss von  $\text{P}_2\text{O}_5$  zu  $\text{MoO}_3$  wie 1:20; Rammeisberg (B. 10. 1776) 1:22; Finkener (B. 11. 1638), Pemberton (B. 15. 2635), von der Pfordten (B. 15. 1929), Gibbs (Am. J. 3. 317), Hundeshagen (Fr. 28. 141) wie 1:24 und ist die selbständige Existenz solcher Verbindungen nicht mehr zweifelhaft. Gibbs hält dagegen ausser diesen auch an der Existenz von solchen, die für 1  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 22, 20 und 16  $\text{MoO}_3$  enthalten, fest, die theilweise unter nicht näher definirten Umständen entstehen. Durch Behandlung der gelben Verbindungen mit  $\text{NH}_3$  wird Molybdat abgespalten, und es resultiren wohl charakterisirte Verbindungen mit 5  $\text{MoO}_3$  für 1  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (vergl. übrigens Phosphorwolframsäuren). Aus der sehr umfangreichen Literatur der Phosphormolybdate, für welche manchmal auch noch höhere Relationen als 1:24 gefunden wurden, seien hier noch citirt: Lipowitz (P. A. 109. 135); Seligsohn (J. pr. 67. 470); Nutzinger (J. 1855. 374); Debray (C. r. 66. 704); Eggertz (J. pr. 79. 496); Fresenius (Fr. 3. 446); König (Fr. 10. 305 und J. 1881. 1169); Richters (Fr. 10. 471); Stünkel, Wetzke und Wagner (Fr. 21. 353); Hehner (Fr. 21. 568).

Säure und Salze mit  $\text{P}_2\text{O}_5$ : $\text{MoO}_3$  = 1:24 oder 22 und 20.

**Phosphormolybdänsäure** (Debray, C. r. 66. 700)  $2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 20\text{MoO}_3$  mit 21, 38 oder 48  $\text{H}_2\text{O}$  (Phosphordekamolybdänsäure), je nachdem sie aus der Lsg. in Königswasser, starker  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{H}_2\text{O}$  auskryst. Nach Gibbs (Am. J. 3. 317)  $2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 24\text{MoO}_3$  (Phosphor-

duodekamolybdänsäure) + 27, 46 oder 59  $\text{H}_2\text{O}$ . Ebenso nach Finkener (B. 1878. 1638) mit 29 und 58  $\text{H}_2\text{O}$ . Nach Kehrman (B. 20. 1811)  $\text{O} = \text{P}(\text{OMoO}_2 \cdot \text{OMoO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{MoO}_2 \cdot \text{OMoO}_2 \cdot \text{OH})_3$ . Vergl. Blomstrand (Z. anorg. Ch. 1. 14, 15), Michaelis (2. 1132).

Zur Darstellung bringt man das gelbe  $\text{NH}_4$ -Salz durch mehrmalige Behandlung mit neuen Mengen Königswasser in Lsg. und verdampft die vereinigten Lsgn. zur Krystallisation (Gibbs, auch Debray). Nach Drechsel (B. 20. 1452) lässt sie sich vermöge ihres Verhaltens zu Ae. ähnlich der Phosphorwolframsäure (s. d.) darstellen. Octaëder (mit  $48\text{H}_2\text{O}$ ), rhombische Kryst. (mit  $38\text{H}_2\text{O}$ ), Prismen (mit  $21\text{H}_2\text{O}$ ), llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Debray). Verliert das Krystallwasser bei  $140^\circ$  ohne Zersetzung (Finkener). Llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ . Die octaëdrische Säure löst sich unter starker Erwärmung in wenig Ae. Diese Lsg. ist nicht mit jedem Volum Ae. mischbar, vielmehr entspricht jeder T. ein gewisser Gleichgewichtszustand. Eine bei  $t^\circ$  bereitete Lsg. hält für 100 Ae. p Säure:

$t = 0^\circ$	8,1 <sup>o</sup>	19,3 <sup>o</sup>	27,4 <sup>o</sup>	32,9 <sup>o</sup>
$p = 80,6$	84,7	96,7	103,9	107,9,

so dass eine bei niederer T. erhaltene Lsg. beim Erwärmen eine Ae.-Schicht abscheidet. Die Anwendung krystallwasserhaltender Säure ist nöthig, anderenfalls muss  $\text{H}_2\text{O}$  hinzugefügt werden. Einer wässerigen Lsg. der Säure wird diese durch Ae. entzogen. SG. einer bei  $13^\circ$  bereiteten Lsg. 1.3. Beim Verdunsten kryst. wieder Octaëder. In grossem Ueberschuss von Ae. ist die octaëdrische Säure lösl. und entwickelt dabei 22,8 Cal. (Parmentier, C. r. 104. 686).

**Kaliumsalze.**  $2\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 24\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Gibbs).

$2\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 22\text{MoO}_3 + 2\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 22\text{MoO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$  (Rammelsberg).

$2\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 20\text{MoO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (Debray).

**Natriumsalze**  $(3-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{Mo}_3 + (58+x)\text{H}_2\text{O}$  (Finkener).

**Ammoniumsalze.** Ammoniumduodekaphosphormolybdate:  $2(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 24\text{MoO}_3 + 2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot 24\text{MoO}_3 + 16\text{H}_2\text{O}$  (Gibbs);  $(9-x)(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 72\text{MoO}_3$  und  $x$  gewöhnlich = 1, wenn der mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  gewaschene Niederschlag vorsichtig im Tiegel bis zur Verflüchtigung der  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  erh. wurde (Finkener).

$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$  (Hundeshagen, Fr. 28. 141) mit 3,78  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 2,72  $\text{NH}_3$ , 1,44  $\text{H}_2\text{O}$ , 92,06  $\text{MoO}_3$ . Der bei 130 bis  $150^\circ$  getrocknete Niederschlag entspricht immer dieser Zusammensetzung unabhängig vom Gehalte der Lsg. an  $\text{HCl}$ -,  $\text{HNO}_3$ -,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -,  $\text{MoO}_3$ -,  $\text{NH}_4$ - oder K-Salzen und von Konzentration und T., nur enthält der aus überschüssige Säure enthaltender Lsg. gefällte und im Exsiccator getrocknete noch 2 Mol.  $\text{HCl}$  oder  $\text{HNO}_3$  und 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  mehr, die bei mässiger Wärme schon theilweise weggehen. Gelbes, amorphes (kalt gefällt) oder aus mikroskopischen Octaëdern (heiss gefällt) bestehendes Pulver. Löst sich nach Eggertz (J. pr. 79. 496) in 10000 Thln. reinem  $\text{H}_2\text{O}$  oder in 6600 Thln. einer 1%igen  $\text{HNO}_3$ , in 550 Thln.  $\text{HCl}$  vom SG. 1,12, in 620 Thln. Alk., bei  $100^\circ$  in 5 Thln. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , bei längerer Berührung mit reinem  $\text{H}_2\text{O}$  wahrscheinlich viel leichter, ganz unlösl. in neutralem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (doch wird die lose gebundene Säure eliminirt). Lösl. besonders beim Erwärmen in  $\text{NaCl}$  oder  $\text{NaNO}_3$  zu gelber Lsg. von Na-Salz, die durch  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  gefällt



wird. Viel weniger lösl. in K-Salzen. Beim Erhitzen mit  $\text{H}_2\text{O}$  löst sich viel zu opalisirender Flüss., die bei Diffusion eine  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -reichere Lsg. abgibt. Auch Sulfate, Phosphate, Molybdate lösen viel zu farblosen, stark sauren Lsgn., die mit  $\text{HNO}_3$  wieder gelbe Fällung geben. Oxalate und Tartrate verhindern überhaupt die Bildung des Niederschlages, Acetate nicht, wenn genügend  $\text{HNO}_3$  zugegen. Versetzt man mit  $\text{NaOH}$  und titirt zurück (Phenolphthaleïn), so ergibt sich ein Verbrauch von 23 Mol.  $\text{NaOH}$  (Hundeshagen l. c.). Lösl. in  $\text{NH}_3$ , die Lsg. gibt beim Verdunsten Molybdat und Phosphorpentamolybdat, bei wiederholtem Abdampfen mit  $\text{H}_2\text{O}$  nur saures Molybdat und Phosphat. Zur quantitativen Bestimmung der  $\text{H}_3\text{PO}_4$  versetzt man die  $\text{NH}_3$ -Lsg. allmählich mit Magnesiamischung (Stünkel, Wetzke und Wagner, Fr. 21. 353). Ueber Benutzung des Verhaltens zur titrimetrischen Bestimmung vergl. Pemberton und Hundeshagen (l. c.).

$2(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 22\text{MoO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  von Gibbs unter nicht genauer definirbaren Umständen statt des gewöhnlichen Salzes erhalten. Nach Rammelsberg ist das gewöhnliche Salz nach  $2(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 22\text{MoO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt.

$16\text{NH}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 60\text{MoO}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (Gibbs).

**Silbersalze.**  $7\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{MoO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (Gibbs).

$7\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 20\text{MoO}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  und

$2\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 20\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Debray).

**Croceokobaltaminsalz**  $\text{Co}_2 \cdot 8\text{NH}_3 \cdot 4\text{NO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 24\text{MoO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$  (Gibbs).

Salze mit  $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 = 1 : 15$  bis 18.

$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 15\text{MoO}_3$ , aus gelbem Salz (s. Seite 613) durch wenig  $\text{KOH}$  erhalten; weiss, unlösl. Gibt mit Säuren wieder gelbes Salz. Lösl. in Ueberschuss von  $\text{KOH}$  (Rammelsberg).

$(3-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{MoO}_3 + (25+x)\text{H}_2\text{O}$ , gelb, llösl. Die Lsg. bleibt klar mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und gibt mit viel  $\text{HNO}_3$  das gelbe Salz (s. Seite 613) mit 1 : 24 (Finkener).

$2(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 16\text{MoO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , weisser, kryst. Niederschlag, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Gibbs).

Salze mit  $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 = 1 : 5$ .

$2\text{K}_3\text{PO}_4 + 5\text{MoO}_3 + 17\text{H}_2\text{O}$  (Zenker, J. pr. 58. 261),  $7\text{H}_2\text{O}$  (Debray). Man sättigt zum Syrup abgedampfte, mit wenig  $\text{H}_3\text{PO}_4$  versetzte Lsg. von  $\text{MoO}_3$  in  $\text{HCl}$  mit  $\text{KOH}$  und kryst. die asbestartig abgeschiedenen Nadeln aus  $\text{H}_2\text{O}$  (Zenker). Man schmilzt  $\text{KNO}_3$  mit  $2(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und kryst. aus  $\text{H}_2\text{O}$  (Debray). Farblose, glasglänzende Tafeln oder Säulen, luftbeständig, schmelzbar. Mit Säuren entsteht  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und gelbes Salz.

$2\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 6\text{KNO}_3$  entsteht aus  $\text{NH}_4$ -Salz durch Kochen mit Ueberschuss von  $\text{KOH}$  und Neutralisation mit  $\text{HNO}_3$  (Debray, C. r. 66. 706), konnte von Rammelsberg nicht erhalten werden.

$3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{MoO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Schmelzen von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  mit 2 Mol.  $\text{MoO}_3$  und Versetzen der Lsg. mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; farblose, luftbeständige Kryst. (gemessen, Rammelsberg, B. 1877. 1776).

$5\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{MoO}_3 + 20\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Auflösen von Trimolybdat in möglichst wenig KOH und Versetzen mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; lange, weisse Prismen (gemessen, Rammelsberg).

$2(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + 5\text{MoO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Verdunsten einer Lsg. des gelben Salzes (S. 614) in  $\text{NH}_3$ ; aus der Mutterlauge kryst.  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Das Salz kann aus  $\text{NH}_3$ -haltigem, warmem  $\text{H}_2\text{O}$  umkryst. werden. Aus Ammoniummolybdat und -phosphat durch Verdunsten der Lsg. (Zenker, J. pr. 58. 256; vergl. auch Debray l. c. und Wernke, Fr. 14. 12). Grosse, glas- oder seidenglänzende Säulen, wenn trocken, luftbeständig, llösl. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$ , wlösl. in kaltem. Zersetzt sich etwas beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$ . Durch Säuren entsteht gelbes Salz. Gibbs (Am. J. 3. 402) erhielt aus Ammoniumphosphat und freier  $\text{MoO}_3$  auch ein Salz, das auf  $5\text{MoO}_3$  nur  $5\text{NH}_3$  enthielt.

$3\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Debray).

**Ammoniummonometaphosphormolybdat**  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{NH}_4\text{PO}_3 \cdot 10\text{MoO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$  aus Ammoniummetaphosphat und -molybdat (Gibbs, Am. J. 7. 392).

**Baryumhexametaphosphormolybdat**  $\text{BaO} \cdot (\text{Ba}_6\text{PO}_3) \cdot 14\text{MoO}_3 \cdot 55\text{H}_2\text{O}$ ; Nadeln.

**Ammoniumphosphorosophormolybdat**  $9(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{H}_3\text{PO}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 72\text{MoO}_3 \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ , grünlichgelb, kryst. (Gibbs, Am. J. 7. 392).

**Ammoniumphosphorosomolybdat**  $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{H}_3\text{PO}_3 \cdot 12\text{MoO}_3 + x\text{H}_2\text{O}$ , durch Kochen von  $\text{H}_3\text{PO}_3$  und Ammoniummolybdat; blassgelber, undeutlich kryst. Niederschlag, unlösl. in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  (Gibbs, Am. J. 5. 361).

**Ammoniumhypophosphorosomolybdat**  $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{H}_3\text{PO}_2 \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Gibbs, Am. J. 5. 361).

### Arsensäure und Molybdänsäure.

Sonnenschein (J. pr. 53. 343) beobachtete die Bildung einer dem Ammoniumphosphormolybdat ähnlichen As-Verbindung, auch dass sie nur bei höherer T. ( $100^\circ$ ) entsteht (vergl. auch Struve, J. pr. 58. 493). Debray (C. r. 78. 1408) erhielt aus derselben durch Kochen mit Königswasser zwei kryst. Säuren mit  $\text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3$  wie 1:20 und 1:6; Seyberth (B. 7. 391) aus  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  und  $\text{MoO}_3$  und Debray aus dem  $\text{NH}_4$ -Salz durch Königswasser eine Säure 1:7, Pufahl (B. 1884. 217 und Dissert. Leipzig 1888) durch Zerlegung von in wässriger  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ -Lsg. suspendirtem Baryummolybdat mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine Säure 1:18 oder 1:19; endlich Gibbs (Am. J. 3. 402) ein Salz 1:16. Mach (in der Abhandlung von Friedheim, Z. anorg. Ch. 2. 314) erhielt durch Kochen von Arsensäure, bezw. K- und Na-Arseniatlsgn. ausser den zum Theil von Debray und von Pufahl beschriebenen Arsenmolybdänsäuren und deren K- und Na-Salzen bei Einwirkung von weniger als  $6\text{MoO}_3$  auf 2 Mol.  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  oder  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4$  die entsprechenden Salze einer Reihe mit  $\text{As}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 = 1:2$ . Die Verbindungen der Reihen mit geringerem Gehalte an  $\text{MoO}_3$  lassen sich durch Kochen mit Molybdänsäure in Verbindungen der Mo-reicheren Reihen überführen. Bezüglich der Konstitution der Arsenmolybdänsäuren und auch der anderen komplexen Mo-haltigen Säuren siehe Friedheim (l. c.).

Säuren und Salze mit  $\text{As}_2\text{O}_5:\text{MoO}_3 = 1:16$  bis 20.

$10\text{NH}_3.\text{As}_2\text{O}_5.16\text{MoO}_3.14\text{H}_2\text{O}$  (Gibbs).

$\text{As}_2\text{O}_5.20\text{MoO}_3.27\text{H}_2\text{O}$ , gelbe Prismen (Debray).

$3\text{K}_2\text{O}.\text{As}_2\text{O}_5.20\text{MoO}_3$  (Debray).

$\text{As}_2\text{O}_5.18\text{MoO}_3.30\text{H}_2\text{O}$  (oder  $28\text{H}_2\text{O}$ ), grosse, rothe Kryst. 1 ccm ges. Lsg. dieser rothen Säure enthält 2,16 g; SG. dieser Lsg. bei  $18,3^\circ$  2,45 (Pufahl, Mach),

$3\text{K}_2\text{O}.\text{As}_2\text{O}_5.18\text{MoO}_3.3\text{H}_2\text{O} + 25\text{H}_2\text{O}$  (Pufahl, Mach),

$\text{K}_2\text{O}.\text{As}_2\text{O}_5.18\text{MoO}_3.5\text{H}_2\text{O} + 21\text{H}_2\text{O}$  Pufahl, Mach),

$3\text{Na}_2\text{O}.\text{As}_2\text{O}_5.18\text{MoO}_3.3\text{H}_2\text{O} + 21\text{H}_2\text{O}$  (Pufahl, Mach),

$3\text{Li}_2\text{O}.\text{As}_2\text{O}_5.18\text{MoO}_3.3\text{H}_2\text{O} + 31\text{H}_2\text{O}$ ,

$2(\text{NH}_4)_2\text{O}.\text{As}_2\text{O}_5.18\text{MoO}_3.4\text{H}_2\text{O} + 13\text{H}_2\text{O}$ ,

$3\text{CaO}.\text{As}_2\text{O}_5.18\text{MoO}_3.3\text{H}_2\text{O} + 29\text{H}_2\text{O}$ ,

$3\text{SrO}.\text{As}_2\text{O}_5.18\text{MoO}_3.3\text{H}_2\text{O} + 29\text{H}_2\text{O}$ ,

$3\text{MoO}.\text{As}_2\text{O}_5.18\text{MoO}_3.3\text{H}_2\text{O} + 33\text{H}_2\text{O}$ , worin  $\text{M} = \text{Mg}, \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Co}$ ,

$3\text{MoO}.\text{As}_2\text{O}_5.18\text{MoO}_3.3\text{H}_2\text{O} + 34\text{H}_2\text{O}$ , worin  $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}$ ,

$3\text{TiO}.\text{As}_2\text{O}_5.18\text{MoO}_3.3\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ ,

$6\text{TiO}.\text{As}_2\text{O}_5.18\text{MoO}_3 + x\text{H}_2\text{O}$ ,

$6\text{Ag}_2\text{O}.\text{As}_2\text{O}_5.18\text{MoO}_3 + 22\text{H}_2\text{O}$ ,

$7\text{Ag}_2\text{O}.\text{As}_2\text{O}_5.36\text{MoO}_3.5\text{H}_2\text{O} + 22\text{H}_2\text{O}$  beschreibt Pufahl als Salze der rothen 1:18-Säure.

$\text{As}_2\text{O}_5.19\text{MoO}_3.39\text{H}_2\text{O}$ , gelbe Kryst., und  $\text{As}_2\text{O}_5.18\text{MoO}_3.38\text{H}_2\text{O}$ , rothe Kryst., entstehen nach Pufahl gleichzeitig und sind vielleicht isomer, da sich die rothe Säure beim Umkrystallisiren und selbst beim Aufbewahren im feuchten Zustand in die gelbe Verbindung umwandelt. 1 ccm ges. Lsg. der rothen Säure hält 2,16 g. SG. dieser Lsg. bei  $18,3^\circ$  2,45. Die K-, Na-,  $\text{NH}_4$ -, Co-, Ni-, Cu-Salze sind kryst.

Säuren mit  $\text{As}_2\text{O}_5:\text{MoO} = 1:6$  oder 7.

$\text{As}_2\text{O}_5.7\text{MoO}_3.14\text{H}_2\text{O}$  (Seyberth) konnte von Pufahl nicht erhalten werden.

$\text{As}_2\text{O}_5.6\text{MoO}_3.16\text{H}_2\text{O}$  oder nach Pufahl  $\text{As}_2\text{O}_5.6\text{MoO}_3.18\text{H}_2\text{O}$ , unter Umständen auch mit  $10\text{H}_2\text{O}$  (vergl. Mach). Farblose Prismen, beständiger als die 1:18-Säure, gibt gelatinöse, neutrale und krystallisirende saure Salze, die auch aus entsprechenden Mengen von Arseniaten und Molybdaten erhalten werden können (Debray).

$\text{K}_2\text{O}.\text{As}_2\text{O}_5.6\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  (Pufahl, Mach).

$3\text{K}_2\text{O}.\text{As}_2\text{O}_5.6\text{MoO}_3 + x\text{H}_2\text{O}$  (Pufahl, Mach).

$\text{Na}_2\text{O}.\text{As}_2\text{O}_5.6\text{MoO}_3.12\text{H}_2\text{O}$ , Prismen (Debray, Pufahl, Mach).

$3\text{Na}_2\text{O}.\text{As}_2\text{O}_5.6\text{MoO}_3 + x\text{H}_2\text{O}$  (Pufahl).

$\text{Li}_2\text{O}.\text{As}_2\text{O}_5.6\text{MoO}_3.14\text{H}_2\text{O}$  (Pufahl).

$(\text{NH}_4)_2\text{O}.\text{As}_2\text{O}_5.6\text{MoO}_3.4\text{H}_2\text{O}$  (Debray, Pufahl, Mach).

$4(\text{NH}_4)_2\text{O}.\text{As}_2\text{O}_5.6\text{MoO}_3.\text{H}_2\text{O}$  (Debray, Pufahl, Mach).

$\text{CaO}.\text{As}_2\text{O}_5.6\text{MoO}_3.10\text{H}_2\text{O}$  (Pufahl).

$\text{SrO}.\text{As}_2\text{O}_5.6\text{MoO}_3.10\text{H}_2\text{O}$  (Pufahl).

$\text{Ba}_3\text{As}_2\text{Mo}_7\text{O}_{29}$  und  $\text{Ag}_6\text{As}_2\text{Mo}_7\text{O}_{29}$  (Seyberth).

$3\text{Ag}_2\text{O}.\text{As}_2\text{O}_5.6\text{MoO}_3.13\text{H}_2\text{O}$  (Pufahl).

$\text{ZnO}.\text{As}_2\text{O}_5.6\text{MoO}_3.13\text{H}_2\text{O}$  und genau analog zusammengesetzte Salze des Mn, Cd, Co, Ni, ein Co-Ni-Doppelsalz mit  $15\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}.\text{As}_2\text{O}_5.6\text{MoO}_3.15\text{H}_2\text{O}$  siehe bei Pufahl (l. c.).

Salze mit  $\text{As}_2\text{O}_3 : \text{MoO}_3 = 1 : 2$ .

$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  (Mach l. c.), konzentrisch gruppirte, farblose Nadeln.

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$  (Mach), farblose, quadratische Säulen.

Bei Darstellung des K-Salzes entstanden amorphe, weisse Fällungen. Sie sind durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzlich und wohl nicht einheitlich (Mach l. c.).

**Arsenosomolybdate.**  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{MoO}_3 + 24\text{H}_2\text{O}$ . Durch Kochen von  $\text{As}_2\text{O}_3$  mit  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  entsteht ein gummöses Salz, aus welchem  $\text{ZnSO}_4$  dieses Salz in (Zn-freien) farblosen Kryst. abscheidet (Gibbs, Am. J. 7. 313).

$2\text{ZnO} \cdot 3\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

$2\text{CuO} \cdot 3\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

$2\text{MnO} \cdot 3\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 6$  auch  $15\text{H}_2\text{O}$ ; Octaëder.

## Molybdän und Antimon.

**Antimonosomolybdat**  $6(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 17\text{MoO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$  durch Kochen von  $\text{SbOCl}$  mit  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ; unlösl. in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  (Gibbs, Am. J. 7. 313).

**Antimonimolybdat**  $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Kochen von Antimonsäure mit Ammoniummolybdat; farblose Kryst., lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , fällt  $\text{MnSO}_4$  gelb, kryst. (Gibbs, Am. J. 7. 392).

## Molybdän und Kohlenstoff.

**Molybdänferrocyanür**  $(\text{MoO}_2)_3\text{K}_2(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2 + 2\text{MoO}_3 + 20\text{H}_2\text{O}$ , brauner Niederschlag.

$\text{MoO}_2\text{K}_6(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2 + 2\text{MoO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ , bei Ueberschuss an  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. (Atterberg, J. 1875. 235). Wyrubow (A. ch. [5] 8. 444) fand  $\text{Mo}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 8\text{H}_2\text{O}$ , auch  $14\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Mo}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 20\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Mo}_8\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 40\text{H}_2\text{O}$  (vergl. Atterberg, B. 9. 1475).

**Molybdänrhodanid**  $\text{Mo}(\text{CNS})_3$  siehe S. 599.

## Molybdän und Silicium.

**Silicomolybdänsäure**  $\text{SiO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Zerlegung des Merkurosalzes mit  $\text{HCl}$  und Verdunsten; grosse, gelbe, durchsichtige Octaëder, schmilzt im Krystallwasser bei  $45^\circ$  und zersetzt sich oberhalb  $100^\circ$ , lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , verhält sich gegen Ae. ähnlich wie Phosphormolybdänsäure (Parmentier).

**Silicomolybdate** entstehen durch Verdunsten der salpetersauren Lsg. von Ammoniummolybdat und Alkalisilikat. Sie entsprechen der Formel

$M_2O \cdot SiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot nH_2O$  und werden durch überschüssige Soda oder  $NH_3$  zersetzt. Das K- und Li-Salz sind lösl. in  $H_2O$ , auch das  $NH_4$ -Salz ist viel löslicher als das Phosphormolybdat. Sehr wölsl. ist das Rb- und ganz unlösl. das Cs-Salz, so dass die Säure als Reagens auf Cs benutzt werden kann. Th-, Ag-, Merkursalz sind unlösl. (Parmentier, C. r. 94. 213; 104. 686).

## Molybdän und Zinn.

**Stanniphosphormolybdat**  $3(NH_4)_2O \cdot 3P_2O_5 \cdot 4SnO_2 \cdot 16MoO_3 \cdot 28H_2O$  (Gibbs, Am. J. 7. 392).

## Molybdän und Kalium.

[K :  $MoO_3$  = 2 : 8.] **Primäres Kaliumtetramolybdat**  $KHMo_4O_{13} + 6\frac{1}{2}H_2O$ . Man trägt  $K_2Mo_3O_{16} \cdot 3H_2O$  in lösl.  $MoO_3$  ein, bis eine spontane Fällung erfolgt, erw. dann und lässt kryst. Stark glänzende Kryst., die durch  $H_2O$  zersetzt werden (Ullik).

[2 : 5 und 2 : 4.] Ueber die durch  $HNO_3$  in Lsgn. von  $MoO_3$  in  $K_2CO_3$  erhaltenen Füllungen vergl. Svanberg und Struve.

[2 : 3.] **Kaliumtrimolybdat**  $K_3Mo_3O_{10} + 3H_2O$  entsteht häufig aus anderen Molybdaten spontan. Aus  $K_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  durch Stehen mit  $H_2O$ . Nach Ullik (A. 144. 230) am besten durch Schmelzen von 1 Mol.  $K_2CO_3$  mit 2 Mol.  $MoO_3$  und Auskochen der Schmelze mit  $H_2O$ . Die Lsg. gesteht nach kurzer Zeit zu einem Brei von Kryst. des Salzes. Man sättigt kochende Kalilauge mit  $MoO_3$ , filtr. und lässt stehen (Struve, A. Petersb. 12. 145, vergl. auch Svanberg und Struve). Seideglänzende Nadeln, bei  $100^\circ$   $H_2O$ -frei. Weniger lösl. in  $H_2O$  als  $Na_2Mo_3O_{10} \cdot 7H_2O$ .

[2 : 2 $\frac{1}{3}$  = 6 : 7.]  **$K_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$** . (Ueber diese Formel und Svanberg und Struve's  $K_8Mo_9O_{31} + 6H_2O$  vergl. Delafontaine, J. pr. 95. 136). Entsteht durch Auflösen von  $MoO_3$  in (selbst überschüssigem)  $K_2CO_3$ , Abdampfen zur Trockne, Aufnehmen in möglichst wenig heissem  $H_2O$  und Auskryst. (Delafontaine l. c.); durch Versetzen einer Lsg. von  $MoO_3$  in  $K_2CO_3$  mit  $HNO_3$  bis zur eben noch verschwindenden Trübung (Svanberg und Struve, J. pr. 44. 257). Prismen, isomorph mit dem entsprechenden Ammoniumsalze (Marignac, vergl. P. A. 127. 293). Es wird durch  $H_2O$  leicht zersetzt unter Abscheidung von  $K_2Mo_3O_{10}$ . Beim Erhitzen schmilzt es nach Verlust seines  $H_2O$  und erstarrt zu in  $H_2O$  wölsl. kryst. Masse.

[2 : 2.] **Kaliumdimolybdat** entsteht ähnlich wie  $Na_2Mo_2O_7$ , wurde aber nicht analysirt (Ullik l. c.).

[2 : 1.] **Normales Kaliummolybdat**  $K_2MoO_4$  entsteht durch Eintragen von  $K_2Mo_3O_{10} \cdot 3H_2O$  in alkoholische Kalilauge und Kryst. des ausgeschiedenen Oeles über  $H_2SO_4$  (Svanberg und Struve, J. pr. 44. 265). Durch Schmelzen von  $MoO_3$  mit  $K_2CO_3$ , Lösen in  $H_2O$  und Verdunsten der von etwas abgeschiedenem, saurem Salz getrennten Lsg. über  $H_2SO_4$ . Kleine Kryställchen, schmilzt bei Rothglut, die erstarrte Schmelze

zerfällt nach vollständiger Abkühlung zu Pulver; zerfliesslich, in kaltem  $H_2O$  sehr lösl., zieht  $CO_2$  an der Luft an (Ullik, A. 144. 208, vergl. dort auch über Delafontaine's Salz mit  $5H_2O$ ).

**Kaliumpermolybdat**  $KMoO_4 + 2H_2O$  entsteht aus  $K_2Mo_3O_{10}$  und  $H_2O_2$  beim Verdunsten bei gelinder Wärme in gelben Kryst., verliert, im Vakuum erh., erst  $H_2O$ , dann O und hinterlässt  $K_2Mo_3O_7$ . Wlösl. in Alk. Gibt beim Kochen mit KOH: O; mit KJ: J; mit HCl: Cl (Péchar, C. r. 112. 720).

$16MoO_3 \cdot 6K_2O \cdot 4H_2O \cdot 13H_2O$  (?) (Bärwald, Ch. C. 1885. 424).

**Primäres Kaliumtrisulfodimolybdat**  $KHMo_2S_3O_7$ . (Die von Krüss gewählte Bezeichnung Kaliumpyrodisulfomolybdat ist mehrdeutig, da sie unentschieden lässt, ob beim Uebergang in die Pyrosäure  $H_2S$  oder  $H_2O$  ausgetreten.) Aus kochender Lsg. von  $K_2MoO_4$  und KSH auf Zusatz von  $NH_4Cl$  beim Erkalten auffallend. Citronengelbes Pulver, lösl. in  $H_2O$ . Gibt mit vielen Metallsalzen meist röthliche oder bräunliche Fällungen (Krüss, A. 225. 23).

**Kaliumdisulfomolybdat**  $K_2MoO_3S_2$ . Man behandelt feingepulvertes  $K_2Mo_3O_{10}$  (aus 5  $MoO_3$  und 1,6  $K_2CO_3$ ), mit schwach erwärmtem KSH, versetzt mit 250 ccm Alk., trennt vom ausfallenden Oel, sammelt die sich abscheidenden gelben Nadeln, wäscht mit Alk., Ae. und  $CS_2$  und trocknet bei  $140^\circ$  im trockenen Luftstrom. Sehr hygroskopisch, löst sich mit gelber Farbe in  $H_2O$ , die Lsg. wird durch Essigsäure rothgelb und scheidet nach längerer Zeit, mit HCl sofort,  $MoS_3$  ab. Löst sich in konz.  $H_2SO_4$  braungelb (Krüss, A. 225. 13).

$K_6Mo_8S_9O_7$  wird aus dem bei der Darstellung von  $K_2MoO_2S_2$  erhaltenen gelben Oele erhalten; Prismen (Krüss, A. 225. 26).

**Kaliumsulfodimolybdat**  $K_2Mo_2S_7$  (?) entsteht nach Berzelius aus  $K_2MoS_4$  und wenig Säure, auch mit Ueberschuss von Essigsäure.

**Normales Kaliumsulfomolybdat**  $K_2MoS_4$  wurde zuerst von Berzelius (P. A. 7. 429; vergl. dessen Lehrbuch 1835 4. 140) aus  $K_2CO_3$  mit wenig Kohle und Ueberschuss von S und  $MoS_2$  erhalten. Man erh. im Tiegel erst gelinde, dann auf Weissglut, laugt mit  $H_2O$  aus und verdunstet bei  $40^\circ$ . Man leitet  $H_2S$  in eine Lsg. von 5 Thln.  $K_2MoO_4$  in 10 ccm  $H_2O$  und 50 ccm Kalilauge (SG. 1,46) (Krüss, A. 225. 31). Rothe Kryst. mit grünem Flächenschimmer, isomorph mit  $(NH_4)_2MoS_4$  (Haushofer und Krüss). Gibt mit  $H_2O$  eine rothe Lsg., die durch Alk. gefällt wird. Beim Erhitzen in H entsteht kein  $K_2MoS_3$ , sondern sehr langsam  $MoS$  und  $K_2S$  (Krüss und Solereder, B. 1886. 2729). Die Lsg. von  $K_2MoS_4$  gibt Niederschläge mit den Salzen des Sn, Zn, Cd, Cu, Pb,  $Hg_2$ , Hg, Ag, Tl, Co, Ni, Pt.

**Doppelsalz mit  $KNO_3$** , kryst. aus gemischten Salzlsgn.; detonirt beim Erhitzen (Berzelius).

**Basisches Salz**  $K_6Mo_2S_9 = \begin{smallmatrix} (KS)_3 \\ S \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} Mo - S - Mo \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (KS)_3 \\ S \end{smallmatrix}$ . Darstel-

lung analog der des normalen Sulfomolybdats, aber mit 60 ccm Kalilauge vom SG. 1,55, wobei das Salz spontan unter  $H_2S$ -Entwicklung sich abscheidet, weshalb man annehmen kann, dass es durch Kondensation von vielleicht primär gebildetem  $Mo(SK)_6$  entsteht. Mikroskopische Tafeln, lösl. in  $H_2O$  mit orangegelber Farbe, unlösl. in Alk. und Ae. Gibt mit vielen Metallsalzen Fällungen (Krüss, A. 225. 33).

**Primäres Kaliumpersulfomolybdat**  $\text{KHMoS}_5$ . Darstellung siehe bei  $\text{MoS}_4$ . Man trennt es durch Lösen in  $\text{H}_2\text{O}$  von 30 bis  $40^\circ$  von  $\text{MoS}_3$  und  $\text{MoS}_5$ . Wurde im festen Zustande nicht ganz rein dargestellt. Blutrothe Kryst. Die Lsg. ist nicht haltbar, doch kann sie kurze Zeit gekocht werden, ohne sich zu zersetzen. Mit verd. Essigsäure wird  $\text{H}_2\text{MoS}_5$ , mit verd.  $\text{HCl}$  wird  $\text{MoS}_4$  abgeschieden (Krüss).

$[\text{K}_2\text{MoS}_5]$ , von Berzelius beschrieben, ist nach Krüss ein Gemenge.

Ueber K-Salze der komplexen Mo-Säuren vergl. bei Mo und J, Mo und P, auch Mo und As.

## Molybdän und Natrium.

[2:16.] **Primäres Natriumoctomolybdat**  $\text{NaHMoS}_8\text{O}_{25} + 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Kochen einer Lsg. von  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  mit viel konz.  $\text{HNO}_3$  und Dekantiren mit  $\text{HNO}_3$ -haltendem  $\text{H}_2\text{O}$ . Unlös., weiss. Auch mit sehr variablen Mengen von  $\text{HNO}_3$  entsteht immer dieselbe Verbindung (Ullik, A. 153. 371).

[2:10.] **Natriumdekamolybdat**  $\text{Na}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31} + 12\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus einer Lsg. von  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  durch Erwärmen mit äquivalenter Menge  $\text{HCl}$ ; weisses Krystallpulver, wösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Ullik, A. 153. 373).

[2:8.] **Natriumoctomolybdat**  $\text{Na}_2\text{Mo}_8\text{O}_{25} + 4\text{H}_2\text{O}$  aus  $\text{NaHMoS}_8\text{O}_{25} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und berechneter Menge  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , weiss, unlös. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Ullik, A. 153. 372).

**Primäres Natriumpentamolybdat**  $\text{NaHMoS}_5\text{O}_{16} + 10\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Auflösen von Soda oder  $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  in berechneter Menge von lösl.  $\text{MoO}_3$ ; glänzende Prismen (gemessen, Zepharowich, A. W. 58. 21, 112). Ilösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , lässt sich umkryst. (Ullik, A. 153. 371).

**Primäres Natriumtetramolybdat**  $\text{NaHMoS}_4\text{O}_{13} + 8\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus  $4\text{Na}_2\text{MoO}_4$  und  $7\text{HCl}$  durch Verdunsten; grosse, fettglänzende, leicht zerreibliche Kryst. (gemessen, Zepharowich, A. W. 58. [2] 112). Bei  $150$  bis  $160^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$ -frei, schmilzt unter Rothglut, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , unverändert umkrystallisirbar. Gibt mit Soda — auch mit 2 Mol. — das Salz  $\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Ullik, A. 144. 333; 153. 372).

[2:4.] **Natriumtetramolybdat**  $\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ . Darstellung der Lsg. vergl. bei  $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Diese Lsg. ist kein Gemenge, da sie immer gleich zusammengesetzt ist. Verdunstet sie ohne Abscheidung von  $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , so entspricht der Rückstand:  $\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13} + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  und ist lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Ullik, A. 144. 322).

$\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13} + 6\text{H}_2\text{O}$  aus  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  und  $6\text{HCl}$  oder aus 2 Mol.  $\text{NaHMoS}_4\text{O}_{13} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  und 1 oder 2 Mol.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , wobei, um die Abscheidung von  $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  zu verhindern,  $\text{NaCl}$  zugesetzt werden soll. Krystallkrusten, wösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Ullik, A. 144. 324; 153. 372).

[2:3.] **Natriumtrimolybdat**  $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{19} + 7\text{H}_2\text{O}$ , kryst. leicht aus Lsgn. von  $\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ , wie sie durch Sättigen kochender Sodalsg. mit  $\text{MoO}_3$  oder  $\text{Na}_6\text{Mo}_7\text{O}_{21} + 24\text{H}_2\text{O}$  erhalten werden. Auch aus einer Lsg. von  $\text{Na}_6\text{Mo}_7\text{O}_{21}$  und viel Essigsäure (Ullik, A. 144. 223). Wurde von Svanberg und Struve (J. pr. 94. 278) durch Versetzen einer mit  $\text{MoO}_3$  ges. Sodalsg. mit  $\text{HNO}_3$  bis zum eben noch verschwindenden Niederschlag erhalten. Feine Nadeln, verliert  $6\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$ . 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen

bei 20° 3,878, bei 100° ca. 137 Thle. Erfolgt beim Verdunsten einer warmen Lsg. keine Krystallisation, so hält der Rückstand nur 4 H<sub>2</sub>O und ist auch in kaltem H<sub>2</sub>O lösl.

[2:2<sup>1</sup>/<sub>3</sub> = 6:7.] **Na<sub>6</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + 22H<sub>2</sub>O.** (Ueber die Formel: Delafontaine, J. pr. 95. 136; Ullik, A. 144. 218.) entsteht durch Auflösen von MoO<sub>3</sub> in berechneter Menge (oder auch mit kleinem Ueberschuss) von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Ullik l. c.); durch Sättigen von Sodalsg. mit MoO<sub>3</sub> und Versetzen mit HNO<sub>3</sub> bis gerade noch kein bleibender Niederschlag entsteht (Zenker, J. pr. 58. 490). Auch aus MoO<sub>3</sub> und Boraxlsg. (Mauro, G. 11. 214). Grosse, glasglänzende Prismen, schmilzt im Krystallwasser, das bei 100° bis auf 1 Mol., bei 130° gänzlich entweicht. Verwittert an der Luft. Wlösl. in kaltem H<sub>2</sub>O, lösl. in heissem H<sub>2</sub>O. Lässt sich unverändert umkryst. Versetzt man mit wenig Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, so wird letzterer entsprechend normales Salz gebildet, der Rest kryst. unverändert (Ullik l. c.).

[2:2.] **Natriumdimolybdat** Na<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> entsteht durch Schmelzen von 1 Mol. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit 2 Mol. MoO<sub>3</sub> und Zerdrücken der kryst. erstarrenden Schmelze unter H<sub>2</sub>O; auch durch Schmelzen von 4 Mol. NaNO<sub>3</sub> mit 2 Mol. MoO<sub>3</sub> und Auswaschen des überschüssigen NaNO<sub>3</sub> — es wird nur die Hälfte desselben zersetzt — aus der erstarrten Schmelze mit H<sub>2</sub>O. Kleine Kryställchen, wlösl. in kaltem oder warmem H<sub>2</sub>O (Ullik, A. 144. 213).

**Na<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + H<sub>2</sub>O** kryst. aus einer heissen Lsg. des vorigen Salzes. aber nur schwierig; vierseitige Prismen, lösl. in H<sub>2</sub>O (Svanberg und Struve, J. pr. 44. 277).

[2:1.] **Normales Natriummolybdat** Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O entsteht durch Schmelzen von gleichen Mol. MoO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Umkryst. aus H<sub>2</sub>O (Svanberg und Struve, J. pr. 44. 257) oder durch Neutralisation von MoO<sub>3</sub> oder einem sauren Salze mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Verdunsten (Delafontaine, J. pr. 95. 140; Ullik, A. 144. 211). Perlglänzende Blättchen, bei 100° H<sub>2</sub>O-frei, lösl. in H<sub>2</sub>O. die Lsg. reagirt alkalisch. Elektrisches Leitungsvermögen von Lsgn.: Walden (O. 1. 529).

**Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> + 10H<sub>2</sub>O** wird durch Kryst. unter 6° erhalten; lange, streifige Säulen, ähnlich Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, verwittert leicht, zerfliesst bei gelinder Wärme und scheidet Salz mit 2H<sub>2</sub>O ab (Gentele, J. pr. 81. 411; vergl. jedoch Delafontaine l. c.).

**KMoO<sub>4</sub> + 2NaMoO<sub>4</sub> + 14H<sub>2</sub>O** aus K<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub> · 7H<sub>2</sub>O und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; auch durch Schmelzen von MoO<sub>3</sub> mit KNaCO<sub>3</sub>; Prismen (gemessen, Marignac, Arch. sc. ph. nat. 23. 8), lösl. in H<sub>2</sub>O, schmilzt unter Rothglut (Ullik, A. 144. 339).

**Natriummonosulfomolybdat** Na<sub>2</sub>MoO<sub>3</sub>S. Man behandelt fein gepulvertes Na<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (durch Schmelzen von 5 g MoO<sub>3</sub> mit 1,227 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) mit zur Lsg. eben hinreichender Menge NaSH, versetzt mit 250 ccm Alk., trennt von ausfallendem gelben Oele, sammelt den nach einigen Stunden sich abscheidenden kryst. Niederschlag, wäscht mit Alk., Ae. und CS<sub>2</sub> und trocknet bei 100°. Hygroskopisch, löst sich in H<sub>2</sub>O mit gelber Farbe, in Eisessig grün, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sofort tiefblau. Wird durch (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S in Na<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> übergeführt. Gibt Niederschläge mit Ba-Salz (gelb, körnig, unlösl. in H<sub>2</sub>O, Alk. Ae.), auch mit Cu- und Zn-Salzen (Krüss, A. 225. 6).



**Primäres Natriumtrisulfodimolybdat** Natriumpyrodisulfomolybdat,  $\text{NaHMoO}_2\text{S}_3\text{O}_4$  entsteht aus  $\text{Na}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NaHS}$  oder aus  $\text{NH}_4\text{HMo}_2\text{S}_3\text{O}_4$  (s. d.) und verd. Natronlauge; ganz ähnlich dem analogen  $\text{NH}_4$ -Salz, aber leichter lösl. als dieses (Krüss, A. 225. 23).

**Natriumsulfodimolybdat**  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{S}_7$  (?) analog  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{S}_7$ .

**Natriumsulfomolybdat**  $\text{Na}_2\text{MoS}_4$  entsteht durch Sättigen von  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  mit  $\text{HS}_2$  und Eindampfen; dunkelrothe Krystallkörner oder grünschimmernde Nadeln, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ . Wird durch Alk. nicht aus wässriger Lsg. gefällt. Oxydirt sich etwas beim Erhitzen der Lsg. (Berzelius).

Ueber Na-Salze der komplexen Mo-Säuren vergl. bei Mo und J, Mo und P. Mo und As.

## Molybdän und Lithium.

**Lithiummolybdat**  $5\text{Li}_2\text{MoO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus  $\text{MoO}_3$  und  $\text{LiCO}_3$  durch Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Verdunsten in Krystallwarzen (Rammelsberg, P. A. 128. 311) oder durch Schmelzen, Aufnehmen in  $\text{H}_2\text{O}$  und Verdunsten bis zum Syrup in dünnen Prismen (Delafontaine). Delafontaine erhielt einmal  $3\text{Li}_2\text{MoO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ .

## Molybdän und Ammonium.

[2 : 9.]  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{O}_{28} + 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus einer Lsg. von  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  mit viel  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , entsteht nicht, wenn  $\text{HNO}_3$  zugegen. Feine Nadeln (Finkener, B. 11. 1640).

[2 : 4.]  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{O}_{13} + 2\text{H}_2\text{O}$  (?). Man versetzt gewöhnliches Ammoniummolybdat mit  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{HCl}$  bis zum Verschwinden des anfangs entstehenden Niederschlages und lässt stehen. Feine Nadeln, fast unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. in heissem. Ueber andere ähnlich erhaltene mehr  $\text{MoO}_3$ -haltende Salze vergl. Wittstein und Svanberg und Struve.

[2 : 3.]  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$  entsteht aus einer Lsg. des gewöhnlichen Salzes bei langem Stehen; Warzen (Kämmerer, J. pr. [2] 6. 358), ähnlich auch Berlin (J. pr. [1] 49. 445), Nadeln. Jean (C. r. 78. 1436) erhielt durch Kochen von Natriummolybdat mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ein amorphes Salz  $4\text{NH}_3 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

[2 : 2 $\frac{1}{3}$  = 6 : 7.] **Gewöhnliches Ammoniummolybdat**  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 4\text{H}_2\text{O}$  mit 8,27  $\text{NH}_3$ , 81,55  $\text{MoO}_3$  und 10,19  $\text{H}_2\text{O}$ . Ueber diese und frühere Formeln vergl. Delafontaine (J. pr. 95. 136) und Ullik (A. 144. 216), über Darstellung auch S. 596. Entsteht durch Verdunsten einer Lsg. von  $\text{MoO}_3$  in  $\text{NH}_3$ ; grosse, häufig gestreifte Prismen (gemessen v. Rath, P. A. 110. 101; Haidinger, Edinb. J. of Sc. 1. 100; Marignac, Recherch. 75; Rammelsberg, P. 127. 296). Luftbeständig, manchmal durch Gehalt an etwas  $\text{MoO}_2$  schwach bläulich gefärbt. Lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ . Gibt, vorsichtig erh.,  $\text{MoO}_3$ . Die salpetersaure Lsg. des Salzes scheidet beim Stehen manchmal einen weissen, manchmal einen gelben Niederschlag von  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  resp.  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ab (s. d.). Leitet man in die wässrige Lsg. einen kräftigen Luft- oder Dampfstrom, so fällt

ein weisser, in  $\text{NH}_3$  lösl. Niederschlag und etwa vorhandene  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bleibt in der Mutterlauge (Hundeshagen, Fr. 28. 166). Ueber andere Angaben, das Verhalten der Lsg. beim Stehen, gegen Säuren und gegen  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  vergl. die obigen  $\text{NH}_4$ -Salze (auch noch u. a. Kern, Ch. N. 37. 98; Jungck, J. 1876. 271).

[2:2.]  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde von Mauro (Mem. Acc. dei Lincei [4] 4. 481) aus  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$  und  $\text{NH}_3$  erhalten. Monokline, dicke Täfelchen.

[2:1.]  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  entsteht durch Auflösen von gewöhnlichem oder saurem Ammoniummolybdat in  $\text{NH}_3$  und Füllen mit Alk. oder beim Erkalten konz. Lsg. Kleine Prismen. Gemessen (Keferstein, P. A. 99. 275; Marignac Rech. 75). SG. 2,261. (Schröder, B. 11. 2212). An der Luft entweicht  $\text{NH}_3$ , durch  $\text{H}_2\text{O}$  wird es zersetzt (Svanberg und Struve, vergl. auch Flückiger, P. A. 86. 594 und Werneke, Fr. 14. 14).

**Ammoniumpermolybdat**  $18\text{MoO}_3 \cdot 14\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (Bärwald, Ch. C. 1885. 424) entsteht durch Eintragen von  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$  in überschüssiges  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Verdunsten; citronengelbe Prismen, SG. 2,975, die gesättigte Lsg. hat SG. 1,486 bei  $17,4^\circ$ .

**Molybdänammoniummolybdat**  $\text{NH}_3 \cdot \text{MoO}_3(\text{MoO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  bildet sich bei langem Stehen von in  $\text{HCl}$  gelöstem  $\text{MoO}_2$  mit Ammoniummolybdat neben einem blauen Oxyd. Braune Krystallmasse, gibt beim Erwärmen  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{Mo}_3\text{O}_8$ , lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  zu zersetzlicher Lsg. (Rammelsberg, P. A. 127. 291).

**Natriumammoniummolybdate.** [ $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 7(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 21\text{MoO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  und  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 25\text{MoO}_3 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$  wurden als Prismen von Delafontaine aus Natriummolybdat,  $\text{NH}_3$  und  $\text{HNO}_3$  erhalten.]

$\text{NaNH}_4\text{Mo}_3\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O}$  durch Kochen von Boraxlsg. mit  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  als weisser, käsiger Niederschlag (Mauro, G. 11. 214).

**Primäres Ammoniumtrisulfodimolybdat**, Ammoniumpyrodisulfomolybdat  $\text{NH}_4 \cdot \text{H} \cdot \text{Mo}_2\text{S}_3\text{O}_4$  entsteht, wenn man eine  $90^\circ$  warme Lsg. von  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  unter Schütteln tropfenweise mit  $\text{NH}_4\text{HS}$  versetzt. Der allmählich entstehende rothgelbe Niederschlag wird durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dichter. Man wäscht mit  $\text{H}_2\text{O}$ , dann mit Alk. und mit  $\text{CS}_2$ , trocknet bei  $40^\circ$  und extrahirt nochmals mit  $\text{CS}_2$ . Ist, bei  $100^\circ$  im N-Strome getrocknet,  $\text{H}_2\text{O}$ -frei, zersetzt sich bei höherer T. Entsteht auch in geringer Menge aus Ammoniummolybdat und  $\text{H}_2\text{S}$ . Rothbraun, amorph, etwas lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  mit gelber Farbe. Gibt mit verd. Natronlauge das entsprechende Na-Salz mit konz. olivengrünes  $(\text{MoO}_2)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ . Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst es mit gelber Farbe. Mit  $\text{NH}_3$  entsteht ein brauner Körper, vielleicht  $\text{MoO}_2\text{S}$ . Ueberschüssiges  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  gibt  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  (Krüss, A. 225. 17).

**Ammoniumdisulfomolybdat**  $\text{MoS}_2(\text{ONH}_4)_2$ . Man leitet  $\text{H}_2\text{S}$  in eine mit Eis abgekühlte Lsg. von 10 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in 30 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  und 40 ccm  $\text{NH}_3$  vom SG. 0,97 und wäscht die ausfallenden Nadeln mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. (Krüss und Solereder, B. 1886. 2729). Gelb, färbt sich bei langem Liegen an der Luft rothgelb, auch die Lsg. zersetzt sich beim Stehen (vergl. Krüss, A. 225. 10; Debray, C. r. 46. 1102; Bodestab, J. pr. 78. 186). Gibt im H-Strom erh. erst  $\text{H}_2\text{O}$ , dann auch  $\text{NH}_3$  und im Rückstand  $\text{MoS}_2$  und Mo, aber kein  $\text{MoOS}$  (Krüss und Solereder).

**Normales Ammoniumsulfomolybdat**  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ . Man leitet  $\text{H}_2\text{S}$  in eine Lsg. von 5 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 4\text{H}_2\text{O}$  in 15 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  und 50 ccm  $\text{NH}_3$  (SG. 0,97), bis eine Ausscheidung von Krystallen beginnt, und lässt dann zwei Tage stehen. Blutrothe Tafeln (gemessen Haushofer). Zersetzt sich bei  $100^\circ$  (Krüss, A. 225. 29; vergl. Berzelius). Absorptionsspectrum: Braun (Fr. 6. 89; vergl. jedoch Krüss l. c. S. 39).

Ueber  $\text{NH}_4$ -Salze komplexer Mo-Säuren, vergl. bei Mo und P, Mo und As, Mo und Sb, Mo und Sn.

### Molybdän und Calcium.

[1:8.] **Primäres Calciumtetramolybdat**  $\text{Ca} \cdot \text{H}_2(\text{Mo}_4\text{O}_{13})_2 + 17\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus gefälltem  $\text{CaMoO}_4$  und äquivalenter Menge  $\text{HCl}$ ; kleine Prismen, wösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Ullik).

[1:4.] **Calciumtetramolybdat**  $\text{CaMo}_4\text{O}_{13}$  wurde nur in Lsg. oder als amorphe Masse (mit  $9\text{H}_2\text{O}$ ) erhalten durch Kochen von  $\text{CaCO}_3$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  und überschüssiger  $\text{MoO}_3$ . Durch freiwilliges Verdunsten der Lsg. entsteht

[1:3.] **Calciumtrimolybdat**  $\text{CaMo}_3\text{O}_{10} + 6\text{H}_2\text{O}$ , Warzen (Ullik, A. 144. 231).

[1:1.] **Normales Calciummolybdat**  $\text{CaMoO}_4$  entsteht durch Fällung von  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  mit  $\text{CaCl}_2$  (Ullik). Natriummolybdat wird durch  $\text{CaCl}_2$  erst beim Kochen oder nach Zusatz von Alk. gefällt. Essigsäure verhindert die Fällung. Der Niederschlag entspricht erst nach starkem Glühen der Formel  $\text{CaMoO}_4$  (Smith und Bradbury, B. 24. 2932). In mikrokryst. Pyramiden durch Schmelzen von Natriummolybdat,  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{NaCl}$  (Schultze, J. 1863. 217).

**Calciumsulfotrimolybdat**  $\text{CaMo}_3\text{S}_{10} + x\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Kochen von  $\text{BaS}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  und überschüssigem  $\text{MoS}_3$ . Man filtr. bei Siedehitze und lässt erkalten. Durchsichtige, glänzende, zinnberrothe Nadeln, lösl. in  $\text{HCl}$  unter Abscheidung von  $\text{MoS}_3$  (Berzelius, P. A. 7. 261).

### Molybdän und Strontium.

**Strontiummolybdat**  $\text{SrMoO}_4$ , analog  $\text{CaMoO}_4$  (Schultze l. c.), SG. 4,1554 bei  $20,5$  und 4,1348 bei  $21^\circ$ . (Clarke, Sill. Am. J. [3] 14. 281). Durch Fällung erhaltenes ist in 9600  $\text{H}_2\text{O}$  von  $23^\circ$  lösl. (Smith und Bradbury, B. 24. 2930).

### Molybdän und Baryum.

[1:9.] **BaMo<sub>9</sub>O<sub>28</sub>**  $+ 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus  $\text{BaMoO}_4$  mit verd.  $\text{HNO}_3$ ; kryst., unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ . Durch verschiedene Mengen von Säuren werden ebenso andere kryst. Salze mit variablem Ba-Gehalt gewonnen (Svanberg und Struve).

[1:8.] **Primäres Baryumtetramolybdat**  $\text{BaH}_2(\text{Mo}_4\text{O}_{13})_2 + 17\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Eintragen von  $\text{BaCO}_3$  in lösl.  $\text{MoO}_3$ , so lange sich davon

löst, Filtr. und Stehen. Aus  $\text{NaHMo}_4\text{O}_{13} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{BaCl}_2$ ; Prismen oder kryst. Niederschlag, wölsl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , wird durch warmes  $\text{H}_2\text{O}$  zerlegt (Ullik, A. 144. 366).

[1:3.] **Baryumtrimolybdat**  $\text{BaMo}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  aus  $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{BaCl}_2$ ; flockige Fällung (Svanberg und Struve).

[1:2 $\frac{1}{2}$ ?] Für die flockige Fällung aus  $\text{BaCl}_2$  und gewöhnlichem Ammoniummolybdat wurde von Svanberg und Struve die Zusammensetzung  $\text{Ba}_2\text{Mo}_5\text{O}_{17} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  gefunden (vergl. Delafontaine).

[1:1.] **Normales Baryummolybdat**  $\text{BaMoO}_4$  entsteht durch Fällung von mit viel  $\text{NH}_3$  versetztem gewöhnlichem Ammoniumsalz mit  $\text{BaCl}_2$  (Svanberg und Struve; kryst. Pulver, wölsl. in  $\text{H}_2\text{O}$ . In deutlichen Kryst. durch Schmelzen von Natriummolybdat,  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{NaCl}$  (Schultze, J. 1863. 217); SG. 4,6589 bei 17° oder 4,6483 bei 19,5° (Clarke, Sill. Am. J. [3] 14. 281). Durch Fällung von Natriummolybdat mit  $\text{BaCl}_2$  erhalten, ist es in 17200 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von 23° lösl. (Smith und Bradbury, B. 24. 2930).

**Baryumpermolybdat**  $19\text{MoO}_3 \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  (Bärwald, Ch. C. 1885. 424).

**Baryumsulfotrimolybdat**  $\text{BaMo}_3\text{S}_{10}$ , analog  $\text{CaMo}_3\text{S}_{10}$ ; braunrothe Nadeln (Berzelius, P. A. 7. 261).

## Molybdän und Magnesium.

**Molybdändioxydmagnesiumoxyd**  $3\text{MoO}_2 \cdot 2\text{MgO}$ , analog der Zn-Verbindung; graues, kryst. Pulver (Muthmann l. c.).

[1:16.] **Primäres Magnesiumoctomolybdat**  $\text{MgH}_2(\text{Mo}_8\text{O}_{25})_2 + 29\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus  $\text{MgMoO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und viel  $\text{HNO}_3$ ; mikrokryst., fast unlösl. in kaltem, lösl. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  (Ullik, A. W. 60. [2] 314, 321).

[1:8.] **Primäres Magnesiumtetramolybdat**  $\text{MgH}_2(\text{Mo}_4\text{O}_{13})_2 + 19\text{H}_2\text{O}$  aus  $\text{MgMoO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HNO}_3$ ; kleine, glasglänzende Nadeln (gemessen Zepharowich, A. W. 58. [2] 114), lösl. in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , schmilzt unter Verflüchtigung von  $\text{MoO}_3$  bei Rothglut (Ullik, A. 144. 335).

[1:3.] **Magnesiumtrimolybdat**  $\text{MgMo}_3\text{O}_{10} + 10\text{H}_2\text{O}$  aus  $\text{MgMoO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  mit überschüssiger Essigsäure; Warzen (Ullik).

[1:2 $\frac{1}{3}$ .] **Mg<sub>3</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>** + 20 **H<sub>2</sub>O** aus  $\text{MgMoO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und berechneter Menge  $\text{HNO}_3$ ; kleine, dicke Prismen, ziemlich lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$ , gibt beim Schmelzen keine  $\text{MoO}_3$  ab (Ullik).

[1:1.] **Normales Magnesiummolybdat**  $\text{MgMoO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  durch Kochen von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MoO}_3$  und Magnesia alba, Filtriren und Eindampfen (Struve, A. Petersb. 12. 145; Delafontaine, N. Arch. sc. phys. nat. 30. 238); glänzende Prismen, verliert bei 100° etwa 3  $\text{H}_2\text{O}$  und schmilzt nicht beim Glühen.

**MgMoO<sub>4</sub>** + 7 **H<sub>2</sub>O** entsteht wie das vorige bei freiwilligem Verdunsten; zu Drusen vereinigte Prismen, verwittert an der Luft (Ullik, A. 144. 212).

**K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>** + **MgMoO<sub>4</sub>** + 2 **H<sub>2</sub>O** aus gemischten Lsgn.; Krystallkrusten, schmilzt bei Rothglut (Ullik, A. 144. 343).

**(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>** + **MgMoO<sub>4</sub>** + 2 **H<sub>2</sub>O** aus gemischten Lsgn. oder beim Versetzen von  $\text{MgMoO}_4$  mit  $\text{NH}_3$ , Abfiltriren des Niederschlages und

Verdunsten des Filtr.; kryst. (gemessen Zepharowich, A. W. 58. [2] 115), lösl. in  $H_2O$  (Ullik, A. 144. 344).

**Mischkrystalle mit Sulfat** entsprechend  $(NH_4)_2MoO_4 + MgMoO_4 + 6H_2O$ , mit variabler Ersetzung von  $MoO_4$  durch  $SO_4$ ; glasglänzende Tafeln oder Prismen. Bei geringerem  $MoO_4$ -Gehalt auch in den Winkeln übereinstimmend mit dem isomorphen  $(NH_4)_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ , bei grösserem  $MoO_4$ -Gehalt sich mehr dem  $K_2SO_4 \cdot NiSO_4 \cdot 6H_2O$  nähernd (Zepharowich, A. W. 58. [2] 118; Ullik, A. W. 60. [2] 295).

## Molybdän und Zink.

**Zinkoxyd-Molybdändioxyd**  $2ZnO \cdot 3MoO_3$ . Man schmilzt 10 g Natriumtrimolybdat mit 3 g Zn, bedeckt die Schmelze mit ZnO und erh. noch weiter, extrahirt dann die nicht gepulverte Masse abwechselnd mit HCl und KOH und trennt endlich das Produkt durch Schlämmen von  $MoO_3$ : Dunkelgraues, feines Pulver, in  $H_2SO_4$  mit grüner Farbe lösl. (Muthmann, A. 238. 134).

**Zinkmolybdate.**  $ZnMo_4O_{13}$  entsteht durch Kochen von  $ZnCO_3$  mit  $H_2O$  und  $MoO_3$ ; amorph.

$ZnMo_3O_{10}$  aus der Lsg. des vorigen durch Verdunsten; seiden-glänzende Nadeln, sehr wösl. in  $H_2O$ , lösl. in heissem (Ullik, A. 144. 232).

$ZnMoO_4$  entsteht durch Schmelzen von  $3ZnCl_2$  mit 6NaCl und 3 Natriummolybdat; mikroskopische Nadeln, schmelzbar (Schultze, A. 126. 49).

$ZnMoO_4 + H_2O$  bildet sich aus äquivalenten Mengen von Ammoniummolybdat und  $Zn(NO_3)_2$  nach langem Stehen in kleinen Nadelchen neben etwas basischem Salz, das durch Schlämmen entfernt werden kann (Coloriano, Bl. 50. 451).

**Zinkmolybdatammoniak**  $ZnMoO_4 \cdot 2NH_3 + H_2O$  entsteht durch Digestion von  $(NH_4)_6Mo_7O_{21}$  und ZnO mit  $NH_3$  (Sonnenschein, J. pr. 53. 339).

## Molybdän und Cadmium.

**Cadmiummolybdat**  $CdMoO_4$  fällt quantitativ aus  $Cd(NO_3)_2$  durch Natriummolybdat als schweres, körniges Pulver, unlösl. in  $H_2O$ , lösl. in Säuren (Smith, Bradbury, B. 24. 2935). Wurde von Schultze (A. 126. 49) durch Schmelzen von 7 Thln.  $CdCl_2$ , 6 Thln. NaCl und 2 Thln. Natriummolybdat in gelben Blättchen erhalten.

## Molybdän und Blei.

**Bleimolybdat**  $PbMoO_4$  mit 60,73 PbO, 39,27  $MoO_3$  kommt als Gelbleierz, Bleigelb in der Natur vor, entsteht durch Fällung von  $Na_2Mo_2O_7$  oder  $Na_2Mo_3O_{10}$  mit  $Pb(NO_3)_2$ . Die Fällung ist quantitativ (Chatard, B. 4. 280), im feuchten Zustand lösl. in  $HNO_3$  oder NaOH, aber nicht

nach dem Erhitzen (Smith, Bradbury, B. 24. 2933), unlösl. in Essigsäure (zu titrimetrischen Bestimmungen empfohlen von Schindler, Fr. 27. 137). Weisses Pulver, schmilzt bei hoher T. und erstarrt dann kryst. mit SG. 6,62 (Cossa, C. r. 102. 1315). Wurde auch durch Schmelzen von 24 Thln.  $\text{PbCl}_2$  mit 6 Thln.  $\text{NaCl}$  und 4 Thln.  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  in sechsseitigen, gelben Tafeln erhalten (Manross, A. 82. 358). Ähnlich von Schultze (A. 126. 51), bei Anwendung von völlig  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -freien Materialien aber in weissen Kryst., so dass die Farbe des natürlichen  $\text{PbMoO}_4$  durch  $\text{PO}_4$ -Gehalt verursacht sein dürfte. Ueber die Ursachen der rothen Färbung (organische Substanz?) vergl. auch Groth (Z. für Kryst. 7. 592). Ueber Cr-haltende Kryst. Schultze (l. c.) Spez. Wärme 0,0827 (Kopp).

### Molybdän und Quecksilber.

**Mercurodimolybdat**  $\text{Hg}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  entsteht durch Fällen von  $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{13}$  mit  $\text{HgNO}_3$  und rasches Auswaschen, bis das Filtr. keinen feuerbeständigen Rückstand lässt; milchige Fällung, verwandelt sich durch längeres Waschen oder auch Stehen in goldgelbe Nadeln von  $\text{Hg}_2\text{MoO}_4$  (?) (Struve, J. pr. 61. 467).

( $\text{Hg}_2\text{MoO}_4$ ). Aus neutralen Molybdaten fällt überschüssiges  $\text{HgNO}_3$  alles  $\text{MoO}_3$  (quantitativ) als flockigen, kryst. werdenden Niederschlag (Berzelius, vergl. von der Pfordten, A. 222. 149). Kocht man  $\text{HgO}$  mit Ammoniummolybdat, so verwandelt sich dieses ohne  $\text{NH}_3$ -Entwicklung in ein weisses Pulver (vergl. Hirzel).

Sulfo- und Persulfomolybdate geben Niederschläge mit  $\text{HgNO}_3$  und mit  $\text{HgCl}_2$  (Berzelius).

### Molybdän und Kupfer.

**Cuprimolybdate.**  $\text{CuMo}_3\text{O}_{10} + 9\text{H}_2\text{O}$ , hellblaue Warzen (Ullik, A. 144. 232).

$4\text{CuO} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  wird aus kochender Lsg. von  $\text{CuSO}_4$  durch  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  als schweres, grünes, amorphes Pulver gefällt. Das Filtr. scheidet beim Abkühlen ein basisches Salz ab, beim Einengen:  $(\text{NH}_4)_3\text{O} \cdot \text{CuO} \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Entsteht auch durch Fällung in der Kälte als weissblauer, kryst. Niederschlag (Struve, J. pr. 61. 468).

**Ammoniumkupfersulfomolybdat** entsteht nach Debray (C. r. 96. 1616) als rother, kryst., in  $\text{H}_2\text{O}$  etwas lösl. Niederschlag durch Versetzen einer ammoniakalischen Lsg. von  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuSO}_4$  mit Ueberschuss von Schwefelammonium und Kochen der klaren Lsg.

### Molybdän und Silber.

**Silbermolybdat**  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  mit 61,67  $\text{Ag}_2\text{O}$ , 38,33  $\text{MoO}_3$  wird aus  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  durch  $\text{AgNO}_3$  (Richter, Svanbery und Struve) als gelber

Niederschlag gefällt. Nach Smith und Bradbury (B. 24. 2934) weisse, käsig Fällung, etwas lösl. Löst sich in  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  und in  $\text{KCN}$ . Schmilzt leicht zu gelber Flüss. und ist auch nach dem Erstarren in  $\text{KCN}$  lösl. Debray (C. r. 66. 735) erhielt es aus stark  $\text{NH}_3$ -haltendem Molybdat, durch Versetzen mit  $\text{AgNO}_3$  und Verdunsten in farblosen Octaëdern. Trocken es ist ohne Einwirkung (Krutwig, B. 1881. 304). Leitet man über  $\text{AgMoO}_4$  bei gewöhnlicher T. oder besser durch ammoniakalische Lsg. in der Wärme H, so tritt Reduktion ein, und in letzterem Falle werden schwarze Octaëder erhalten, die von Wöhler und Rautenberg (A. 114. 120) als  $\text{Ag}_4\text{Mo}_2\text{O}_7$  beschrieben wurden. Nach Muthmann (B. 20. 984) sind sie aber nur  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ , dem etwas Ag beigemischt ist. Hält man beim Durchleiten von H die Lsg. genügend ammoniakalisch, so wird nur Ag abgeschieden.

$2\text{Ag}_2\text{O} \cdot 5\text{MoO}_3$  aus  $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  und  $\text{AgNO}_3$ , gelblichweisser Niederschlag von variabler Zusammensetzung (Svanberg und Struve).

$\text{Ag}_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  entsteht durch Verdunsten einer Lsg. von  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  in  $\text{NH}_3$  (Widmann, Bl. [2] 20. 64).

Silberpermolybdat  $32\text{MoO}_3 \cdot 13\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  (?) (Bärwald, Ch. C. 1885).

Ueber Ag-Salze der komplexen Säuren vergl. bei Mo und P, Mo und Si.

$\text{Ag}_2\text{MoS}_4$ , schwarzer Niederschlag, und  $\text{Ag}_2\text{MoS}_5$  (Berzelius, P. 7. 288); vergl. bei  $\text{MoS}_4$ .

## Molybdän und Bor.

$\text{MoO}_3$  löst sich leicht in Borsäure zu klebriger, undurchsichtiger Flüss.; die Lsg. gibt beim Erkalten eine milchige Abscheidung, deren klares Filtr. beim Abdampfen Kryst. liefert. Diese geben mit Alk. ein gelbes Pulver und fast Mo-freie Borsäure (Berzelius).

Bormolybdate existiren nicht, oder entstehen jedenfalls nicht leicht (vergl. Mauro, G. 11. 214; B. 1881. 1379).

## Molybdän und Aluminium.

Aluminiummolybdate.  $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3 + x\text{H}_2\text{O}$  (?) wird aus Alaun und  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  gefällt; weisser, amorpher Niederschlag, nach dem Trocknen hornartig. Aus der Lsg. in  $\text{HCl}$  fällt  $\text{NH}_3$  nur ein Drittel des Al (Gentile, J. pr. 81. 414; vergl. Struve, A. 92. 267).

$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{MoO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ . Man erh.  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , Aluminiumhydroxyd und  $\text{H}_2\text{O}$  im zugeschmolzenen Rohr auf  $150^\circ$ ; kryst. Auch durch Schmelzen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  entstehen Doppelsalze, die sich bei sehr hoher T. unter Abscheidung von Körnern zersetzen (Parmentier, C. r. 94. 1713).

$3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ . Man kocht Aluminiumhydroxyd oder den aus Alaun und  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  entstehenden Niederschlag mit  $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  längere Zeit und lässt kryst. Tafeln oder Würfel, luftbeständig, verliert bei  $100^\circ$   $6\text{H}_2\text{O}$ . Umkrystallisirbar. Lösl. in 40,67 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $17^\circ$ . Nach dem Schmelzen schwer in  $\text{H}_2\text{O}$  und Säuren lösl. (Struve l. c.).

$3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ . Man fällt Kaliumalaun mit  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  und fügt HCl bis zur Lsg. hinzu. Nadeln, lösl. (Gentile l. c.).

$3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Kochen von Ammoniummolybdat mit Aluminiumhydroxyd; kleine, glänzende Tafeln (Struve l. c.).

### Molybdän und Mangan.

**Manganomolybdat**  $\text{MnMoO}_4$  entsteht durch Schmelzen von 3 Thln.  $\text{MnCl}_2$ , 2 Thln. NaCl und 1 Thl. Natriummolybdat; schmutziggelbe Krystallgruppen (Schultze, A. 126. 55).

$\text{MnMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  analog dem Zn-Salz (Coloriano). Aus  $\text{MnCO}_3$  und  $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  als weisses, schweres Pulver, mikroskopische, prismatische Tafeln, unverändert bei  $100^\circ$ , sehr wösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ . Gibt mit Alkalimolybdaten Doppelsalze (Struve, J. pr. 61. 466).

**Manganialkalimolybdate.**  $5\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{MoO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Kochen von  $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  mit Manganihydroxyd oder besser durch Einleiten von Cl in  $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  und successiven Zusatz von  $\text{MnSO}_4$ , bis die tiefrothe Flüss. nicht mehr dunkler wird. Die Mutterlauge scheint noch ein anderes Salz zu enthalten. Orangerothe Rhomboëder, verliert  $9\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$  und schmilzt bei höherer T., lösl. in 384 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $17^\circ$ , leichter, aber unter Zersetzung, in kochendem. Gibt mit  $\text{AgNO}_3$  einen Mn-haltenden Niederschlag und verwandelt sich durch  $\text{HgNO}_3$  in gelbe Nadelchen.

$5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{MoO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , isomorph mit dem K-Salz. Lösl. in 101,7 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $17^\circ$  (Struve).

### Molybdän und Eisen.

**Ferromolybdat**  $\text{FeMoO}_4$  entsteht durch Schmelzen von 3 Thln.  $\text{FeCl}_2$ , 2 Thln. NaCl und 1 Thl. Natriummolybdat; dunkelbraune, monokline Prismen. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von  $\text{MnCl}_2$  entstehen Mn- und Fe-haltende Kryst. (Schultze, A. 126. 55).

**Ferrimolybdate.**  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  aus  $\text{FeCl}_3$  und saurem Ammoniummolybdat, voluminöser, gelber Niederschlag, in grossem Ueberschuss des Fe- oder Mo-Salzes lösl., schmilzt beim Glühen und erstarrt kryst. Gibt mit verd. Säuren  $\text{MoO}_3$  (Steinacker, J. 1861. 238).

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  aus  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  und Einleiten von Cl. Gelbes Pulver (Struve, A. 92. 266). (Eine Lsg. von Kalium- oder Ammoniumtrimolybdat löst beim Kochen Eisenhydroxyd zu gelber, beim Abdampfen lösl. Kryst. gebender Lsg.; Struve.)

Ueber ein dem Kaliumaluminiummolybdat (s. d.) ähnliches Fe-Salz vergl. Parmentier (C. r. 94. 1713).

### Molybdän und Kobalt.

**Kobaltomolybdate.**  $\text{CoMo}_3\text{O}_{10} + 10\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Kochen von  $\text{CoCO}_3$  mit  $\text{MoO}_3$  und Verdunsten; Warzen, sehr wösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , leicht in heissem (Ullik, A. 144. 232).



**CoMoO<sub>4</sub>** kommt unrein als Pateroït in der Natur vor, entsteht durch Schmelzen von 1 Thl. Natriummolybdat mit 2CoCl<sub>2</sub> und 2NaCl; graugrüne, undeutliche Kryst. (Schultze, A. 126. 54).

**CoMoO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O** (analog dem Zn-Salz (s. d.), Coloriano).

**CoMoO<sub>4</sub>·2NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O** entsteht aus Kobalhydroxyd, Ammoniummolybdat und wenig überschüssigem NH<sub>3</sub>; rothe Prismen (Sonnenschein, J. pr. 53. 340).

## Molybdän und Nickel.

**Nickelmolybdate.** **NiMoO<sub>4</sub>?** Analog dem Co-Salz (s. d.) erhielt Schultze (l. c.); grüne Prismen und gelbe Cl-haltige Kryst.

**NiMoO<sub>4</sub>·NH<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O**, analog der Co-Verbindung, wird durch H<sub>2</sub>O zerlegt.

## Molybdän und Chrom.

**Chromsäure-Molybdänsäure.** MoO<sub>3</sub> wird durch eine kochende CrO<sub>3</sub>-Lsg. zu gelber Flüss. gelöst, die beim Erkalten zu einer Gallerte erstarrt (Berzelius, P. A. 6. 384).

**3K<sub>2</sub>O·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·12MoO<sub>3</sub>·20H<sub>2</sub>O** entsteht beim Kochen einer Lsg. von K<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·3H<sub>2</sub>O mit Chromhydroxyd; rosenrothe Tafeln, luftbeständig; verliert 10H<sub>2</sub>O bei 100° und schmilzt beim Erhitzen. Lösl. in 38,51 Thln. H<sub>2</sub>O bei 17°. Gibt mit AgNO<sub>3</sub> einen Cr-haltenden Niederschlag (Struve, J. pr. 61. 457). Ueber eine ähnliche Verbindung vergl. auch Parmentier (C. r. 94. 1713).

**3Na<sub>2</sub>O·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·12MoO<sub>3</sub>·21H<sub>2</sub>O**, lilafarbene, mikroskopische, vierseitige Prismen, verwittert, verliert 12H<sub>2</sub>O bei 100°, lösl. in H<sub>2</sub>O.

**3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·12MoO<sub>3</sub>·20H<sub>2</sub>O**, rosaroth, kleine, quadratische Tafeln, verliert 10H<sub>2</sub>O bei 100° (Struve l. c.).

## Legierungen.

Nach den sehr alten Versuchen von Hjelm (vergl. Berzelius Lehrbuch) gibt Mo mit 2 Thln. Pb (unter Kohle geschmolzen) eine graue, spröde Masse, mit 8 Thln. Pb eine geschmeidige Legierung, weisser als Pb. Ag scheint sich nicht mit Mo zu legiren, Sn gibt eine graue Masse. Mit Cu entsteht eine Legierung, blasser als Cu, und noch dehnbar, wenn dieses überwiegt, mit 12 Thln. Fe eine harte, feinkörnige, mit Co oder Ni eine lichtgraue, spröde Masse.

**Molybdänaluminium** Al<sub>4</sub>Mo. Man löst 1 Thl. MoO<sub>3</sub> in HFl, bringt zur Trockne und schmilzt den Rückstand mit 2 Thln. Kryolit, 2 Thln. KCl, NaCl und 1 Thl. Al. Der Regulus wird mit NaOH gekocht. Mikroskopische, rhombische Prismen, oberflächlich mit schwarzem Mo bedeckt, nachdem letzteres durch HNO<sub>3</sub> entfernt, eisengrau, lösl. in heisser HCl oder HNO<sub>3</sub> (Wöhler und Michel, A. 115. 102).

**Eisenmolybdän** FeMo<sub>2</sub> entsteht durch Glühen von F<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·4MoO<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O in H; graues Pulver, schwach magnetisch, wösl. in Säuren, lösl. in warmer H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Steinacker). Vergl. auch bei Vorkommen: Eisensauen.

## Wolfram.

(Tungstène, Scheel).

W (Tu); AG. 183,6; W. 2, 4, 5, 6.

Geschichtliches. Dass im Tungstein eine von den bekannten verschiedene Metallsäure enthalten sei, wurde 1781 von Scheele erkannt. Die Identität derselben mit jener des Mineralen Wolfram wurde 1783 von den Brüdern Jos. und Fausto d'Elhujar erwiesen, die auch zuerst W darstellten. W wurde anfangs als Wolfram- oder Tungsteinmetall, dann vielfach als Scheel bezeichnet. In Frankreich ist der Name Tungstène noch heute üblich.

Aeltere Literatur: Scheele (Opusc. 2. 119); Jos. und Fausto d'Elhujar (Chemische Zergliederung des W u. s. w., übersetzt von Gren, Halle 1786); Klaproth (Beitr. 3. 44); Vauquelin und Hecht (Journ. des min. 19. 3); Richter (Neuere Gegenst. 1. 45; 10. 148); Buchholz (Schw. 3. 1); Berzelius (Schweig. J. 14. 476; A. ch. 17. 13; P. A. 4. 147; 8. 267; vergl. auch dessen Lehrbuch); Anthon (J. pr. 8. 399; 9. 337); Wöhler (P. A. 2. 345; A. 73. 190; 77. 262; 79. 244; 94. 255; 108. 258); Malagutti (A. ch. 60. 271; J. pr. 8. 179); Laurent (A. ch. [3] 21. 54); v. Borck (Oefvers. A. S. 1851. 149); Persoz (C. r. 34. 135; 58. 1196; J. pr. 55. 352; A. ch. [4] 1. 93); Margueritte (A. ch. [3] 17. 475; J. pr. 35. 247); Lotz (A. 91. 49); Riche (A. ch. [3] 50. 5; J. pr. 69. 10); Forcher (A. W. [2] 44; J. pr. 86. 227); Blomstrand (J. pr. 82. 408; 89. 230); Scheibler (J. pr. 83. 237); Marignac (A. ch. [3] 69. 5; [4] 3. 5); Zettnow (P. A. 130. 16, 240); Bernoulli (P. A. 111. 576).

Vorkommen. Nie gediegen, am häufigsten als Tungstein (Schwerstein, Scheelit)  $\text{CuWO}_4$  und als Wolframit (Wolfram)  $\text{FeWO}_4$  mit  $\text{MnWO}_4$  in variablen Verhältnissen. Ferner als Wolframocker  $\text{WO}_3$ , Ferberit  $\text{FeWO}_4$ , Hübnerit  $\text{MnWO}_4$ , Cuproscheelit ( $\text{CaCu}$ )  $\text{WO}_4$ , Scheelbleispath (Wolframbleierz, Stolzit)  $\text{PbWO}_4$ , ferner in geringer Menge in manchen Niobaten und Tantalaten. W-Mineralien kommen häufig in Gesellschaft von solchen des Sn vor, weshalb W manchmal in käuflichem Sn, namentlich in peruanischem gefunden wird (vergl. J. 1878. S. 1111).

**Darstellung.** Man erh.  $\text{WO}_3$  in H (Berzelius) bis nahe zum Weichwerden des Glases (Wöhler, A. 77. 262); es genügt helle Rothglut (Zettnow, P. A. 111. 16; Roscoe, A. 162. 359). Man leitet den Dampf von Wolframoxychloriden mit H durch ein glühendes Rohr (Velar, A. 94. 255) oder erh. (im Zinkbade) Wolframchloride in H (Roscoe). Durch Glühen von Na und  $\text{WO}_3$  unter NaCl im Eisentiegel (Zettnow). Ein nach Riche C-haltendes W entsteht durch heftiges Glühen von  $\text{WO}_3$  und Kohle im Kohletiegel (d'Elhujar) bei einer über dem S. des Ni liegenden T. (Zettnow). So stellte Filsinger (Chem. Ind. 1878. 229) durch Glühen von  $\text{WO}_3$  mit 10 % Holzkohle und 2 bis 3 % Harzpulver in Tiegeln und Abschlämmen des Produktes techn. reines W mit 80 bis 90 % W dar. Auch durch Erhitzen von Ammoniumwolframat im Kohletiegel (Buchholz, vergl. bei Bernoulli, P. A. 111. 576), wobei die zunächst gebildeten N-Verbindungen (s. d.) bei einer über dem S. des Ag liegenden T. zerfallen. Käufliches W enthält manchmal N.

**Eigenschaften.** Durch Reduktion mit H: Zinnweisses oder stahlgraues, körniges, glasritzendes Pulver. SG. 17,9 bis 18,2 (Bernoulli), 16,6 bis 18,44 (Zettnow), 19,129 (Roscoe); wenn aus sauren Salz erhalten: sammtschwarzes Pulver, SG. 18,26 bei 21°; aus Oxychloriden: ein an der Glasröhre haftender dunkelstahlfarbener, papierdicker Metallspegel, spröde und härter als Achat, SG. 16,54 bei 21° (Uzlar); aus Chloriden: ein graues, pyrophorisches Pulver (Roscoe). Das mit Kohle dargestellte ist stahlgrau oder gelblichweiss (Octaëder?), SG. 17,6 (d'Elhujar), 17,4 (Buchholz), 17,1 bis 17,3 (Bernoulli), 17,20 bei 17,5° (Zettnow), nicht magnetisch. Jedenfalls schwieriger als Mn schmelzbar, nicht im Essenfeuer (Bernoulli), nach Desprez (C. r. 29. 549) durch 600 Bunsenelemente in N zu einer stahlblauen Masse, die Rubin ritzt, nach Riche schon durch 200 Elemente oder in Knallgasflamme; dabei verbrennt ein Theil mit blaugrüner Flamme. Auch in grösseren Mengen mit Hülfe des durch Dynamos gelieferten Stromes leicht schmelzbar (Siemens, Huntington, Ch. N. 46. 163). W ist luftbeständig, verbrennt an der Luft bei hoher T.  $\text{H}_2\text{O}$  wirkt erst bei Rothglut ein. HCl und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wirken kaum ein, leichter  $\text{HNO}_3$  oder Königswasser. Alkali löst es langsam. Cl wirkt bei 250 bis 300° ein, Br erst bei höherer T., mit J entsteht  $\text{WJ}_2$ . S wirkt beim Sied. langsam ein, mit  $\text{CS}_2$  entsteht bei Glühhitze  $\text{WS}_2$ . Das aus Chlorid und H dargestellte W ist pyrophorisch, das aus  $\text{WO}_3$  und Na gewonnene oxydirt sich beim Waschen theilweise. Das aus Oxychlorid erhaltene läuft beim Erhitzen stahlblau an und oxydirt sich auch bei höherer T. nur oberflächlich, es ist auch gegen Königswasser und kochendes Alkali beständig, wird aber von NaOCl angegriffen. Fein vertheiltes W fällt aus  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. 6 Atome Ag, Au aus saurer Lsg. von  $\text{AuCl}_3$ , aus alkalischer rascher, reduziert  $\text{HgCl}_2$  langsam zu  $\text{HgCl}$ .  $\text{K}_2\text{HgJ}_4$  und  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  werden unvollständig reduziert, Cu, Pt, Pd, Rh aus den Lsgn. ihrer Salze durch W theilweise gefällt, Bi, Cd und Pb gar nicht (Smith, Z. anorg. Ch. 1. 360).

AG. 183,6. Meyer-Seubert (AG. der Elemente 1883) berechnet die vorliegenden Bestimmungen wie folgt:

Es ergab die Umwandlung von

WO <sub>3</sub> in W	(Berzelius, P. 4. 151; 8. 23) . . . . .	187,37
"	(Schneider bei Marchand, A. 77. 263) . . . . .	183,80
"	(Marchand, A. 77. 263) . . . . .	183,48
"	(v. Borck, J. pr. 54. 254) . . . . .	183,17
"	(Riche, C. r. 42. 205) . . . . .	173,9
"	(Dumas, A. ch. [3] 55. 143) . . . . .	183,5
"	(Bernoulli, P. A. 111. 597) . . . . .	186,2
"	(Persoz, A. ch. [4] 1. 93) . . . . .	183,60
"	(Roscoë, A. 162. 366) . . . . .	183,38
W in WO <sub>3</sub>	(Berzelius l. c.) . . . . .	190,40
"	(Schneider l. c.) . . . . .	183,4
"	(Marchand l. c.) . . . . .	183,8
"	(v. Borck l. c.) . . . . .	184,02
"	(Bernoulli l. c.) . . . . .	187,019
WO <sub>3</sub> in H <sub>2</sub> O	(Bernoulli) . . . . .	186,34
H <sub>2</sub> O:W aus WO <sub>3</sub>	(Bernoulli) . . . . .	186,17
WCl <sub>6</sub> :W und zu AgCl	(Roscoë l. c.) . . . . .	183,45 und 183,77
BaW <sub>4</sub> O <sub>13</sub> + 9H <sub>2</sub> O:H <sub>2</sub> O	(Scheibler, J. pr. 83. 324) . . . . .	183,47
Ag <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> :AgCl	(Zettnow, P. A. 130. 16. 240) . . . . .	183,23
FeWO <sub>4</sub> :FeO	(Zettnow l. c.) . . . . .	182,6

Seitdem bestimmte nochmals Wedell (Am. Ch. J. 8. 280) das AG. durch Reduktion von WO<sub>3</sub> zu 184,04 (H = 1). Persoz (A. ch. [4] 1. 93) hielt die Ansicht, dass WO<sub>3</sub> wie W<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu schreiben und demnach dem W ein anderes AG. zu geben, durch eine Bestimmung der D. von WCl<sub>6</sub> für gerechtfertigt (vergl. hierüber Marignac, A. ch. [4] 3. 66 und Roscoe, A. 162. 354). Bezüglich AG. des W siehe auch bei Friedheim und Meyer (Z. anorg. Ch. 1. 80).

Werthigkeit. Die Existenz der Verbindungen WCl<sub>2</sub>, WCl<sub>4</sub>, WCl<sub>5</sub>, WCl<sub>6</sub>, WOCl<sub>4</sub>, WO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, WO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> u. s. w. von welchen WCl<sub>5</sub>, WCl<sub>6</sub> und WOCl<sub>4</sub> durch Bestimmung der D. auf ihre Molekulargrösse geprüft sind, würde zu W = 2, 4, 5, 6 führen.

## Wolfram und Sauerstoff.

Die beständigste O-Verbindung des W ist WO<sub>3</sub>, neben welcher noch WO<sub>2</sub> und ungenügend untersuchte intermediäre Oxyde bekannt sind. Durch Reduktion von Wolframaten in saurer Lsg. werden Lsgn. erhalten, die soviel KMnO<sub>4</sub> reduzieren, wie der Umwandlung von WO<sub>3</sub> in WO<sub>3</sub> entspricht. Den intermediären Oxyden entsprechen WCl<sub>5</sub> und WBr<sub>5</sub> sowie die aus diesen und durch gelinde Reduktion von Wolframaten zu erhaltenden blauen Lsgn. und vielleicht auch die Wolframbronzen. Diese merkwürdigen Verbindungen haben die empirische Formel M(WO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>, in welcher M aber nur ein Alkalimetall sein kann.

### Wolframdioxyd.

#### Wolframsuboxyd, braunes Oxyd.

$\text{WO}_2$ ; MG. 215,52 (Minimum); 100 Thle. enthalten 85,19 W, 14,81 O.

Entsteht durch Rothglühen von  $\text{WO}_3$  mit Kohle (Buchholz), durch ganz schwaches Glühen von  $\text{WO}_3$  in H als braunes Pulver (Berzelius, vergl. Wöhler, A. 73. 198; 77. 262), pyrophorisch, bei längerem Verweilen in kaltem H aber nicht mehr pyrophorisch. Enthält leicht blaues Oxyd oder W (Riche, A. ch. [3] 50. 5). Entsteht durch Umsetzung von  $\text{WCl}_4$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  als brauner Niederschlag; auch allmählich aus  $\text{WCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  neben H (Roscoe, A. 162. 358). Aus  $\text{WO}_3$  durch Zn und HCl in metallisch glänzenden Pseudomorphosen (Wöhler, P. A. 2. 345), besser ebenso aus gelösten Metawolframat als braunes, nicht luftbeständiges Pulver (Riche); bei Anwendung von 27%iger HCl erhält man eine vorübergehend blaue, dann schwarze, schwarzgrüne, endlich rothbraune Lsg., welche W als  $\text{WO}_2$  enthält (von der Pfordten, A. 222. 158).

SG. 12,1109 (Karsten). Verglimmt an der Luft zu  $\text{WO}_3$  (Berzelius), das feuchte  $\text{WO}_2$  oxydirt sich leicht an der Luft, das völlig (in H) getrocknete ist ziemlich haltbar (Riche). Gibt mit kochender Kalilauge Wolframat und H, beim Schmelzen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  Wolframat und W (Wöhler). Beim Erhitzen in Cl entsteht  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$  (Roscoe), in  $\text{NH}_3$  ein N-haltender Körper, bei starkem Glühen W (Wöhler). W lösl. in kalter HCl oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , llösl. beim Kochen und mit rother Farbe, die Lsg. scheidet ganz allmählich blaues Oxyd ab; sie wird schon durch Spuren von  $\text{HNO}_3$  oder Cl entfärbt. Auch KOH löst roth, die Lsg. entwickelt H und gibt ebenfalls blaues Oxyd. Unlösl. in  $\text{NH}_3$ . Reducirt Cu- und Hg-Salz (Riche). Die rothbraune Lsg. zeigt im Absorptionsspectrum nur rothes Licht mit wenig Gelb und Grün, sie absorbirt an der Luft O und entspricht bei direkter Titration mit  $\text{KMnO}_4$  nicht mehr  $\text{WO}_2$  (man versetze mit  $\text{MnSO}_4$  und Ueberschuss von  $\text{KMnO}_4$ , dann mit  $\text{FeSO}_4$  und titrire zurück (von der Pfordten).

**Blaue Wolframoxyde** (zwischen  $\text{WO}_2$  und  $\text{WO}_3$ :  $\text{W}_2\text{O}_5$ ,  $\text{W}_3\text{O}_8$ ,  $\text{W}_4\text{O}_{11}$ ?). Leitet man H über auf  $250^\circ$  erhitztes  $\text{WO}_3$ , so entsteht  $\text{W}_2\text{O}_5$  (Malagutti, A. ch. 60. 273), unlösl. in Königswasser (Riche);  $\text{W}_3\text{O}_8$  (v. Uslar, Beitr. zur Kenntniss des W und Mo., Göttingen 1855, nach Gmelin-Kraut 1876. [II] (2) 91). Aus stark glühendem  $\text{WO}_3$  und CO entsteht luftbeständiges  $\text{W}_4\text{O}_{11}$  (Göbel, Gmelin). Durch Glühen von saurem Ammoniumwolframat bei Luftabschluss erhielt Malagutti indigblaue Körper, die, an der Luft geglüht, ohne oder auch mit merklicher Gewichtszunahme in  $\text{WO}_3$  übergehen (vergl. Uslar). Schulze (J. pr. [2] 21. 439) erhielt durch Glühen von 3 Thln.  $\text{WO}_3$  mit 1 Thl. KJ, Auskochen mit KOH und  $\text{H}_2\text{O}$  stark metallglänzende, mikroskopische Kryst., die unter Aufnahme von 0,5% O reines  $\text{WO}_3$  geben.  $\text{WCl}_5$  oder  $\text{WBr}_5$  gibt mit  $\text{H}_2\text{O}$  sogleich eine blaue Lsg. (Roscoe, A. 162. 363). Wässrige Lsgn. von  $\text{WO}_3$  oder Wolframat werden durch gelinde Reduktion leicht blau oder grünlich, z. B.  $\text{WO}_3$  auf Papier im Sonnenlicht (Liesegang, Ch. C. 1865. 943), Metawolframsäure mit

Schwefelammonium (Scheibler, J. pr. 83. 313), Wolframat mit  $\text{SnCl}_2$  (Bunsen, A. 138. 289) etc. W und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HCl}$  geben blaues Oxyd, auch feuchtes  $\text{WO}_3$  durch Oxydation an der Luft. Dieses Oxyd wird von  $\text{HNO}_3$  leicht angegriffen (Riche). Mit Essigsäure gekochte Wolframate geben elektrolytisch einen blauen Körper (Smith, B. 13. 753).

### Wolframtrioxyd.

Wolframsäure, Scheelsäure.

$\text{WO}_3$ ; MG. 231,48 (Minimum); 100 Thle. enthalten 79,32 W, 20,68 O.

**Bildung und Darstellung.** Entsteht immer beim Glühen zersetzlicher W-Verbindungen an der Luft. Man glüht  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Hg}_2\text{WO}_4$  oder Ammoniumwolframat, letzteres bei genügendem Luftzutritt. Vergl. unten bei Darstellung von W-Verbindungen. Kryst.  $\text{WO}_3$  entsteht durch heftiges Glühen von amorphem W (Bernoulli, P. A. 111. 595; Schafarik, A. W. 47. 246) oder durch Schmelzen desselben mit Borax (Nordenskjöld, P. A. 114. 612). Als Sublimat im Porzellanofen, schon im Glasrohr beim Erhitzen im  $\text{HCl}$ -Strom (Debray, Schafarik), auch durch Erhitzen eines Gemenges von  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in  $\text{NaCl}$  eingebettet bei Weissglut als Sublimat (Debray, C. r. 55. 287).

Zur technischen Gewinnung von  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  aus Wolframit mischt man 100 Thle. calc. Soda, 150 Thle. fein gemahlene Wolframit und 15 Thle.  $\text{NaNO}_3$ , erh. 4 bis 5 Stunden auf einer gusseisernen, 75 kg fassenden Pfanne im Flammofen, laugt mit  $\text{H}_2\text{O}$  aus, dampft (nach eventuell nöthigem Neutralisiren) ein und lässt kryst., die Mutterlauge lässt man in kochende halbverd.  $\text{HCl}$  fließen, um so  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zu erhalten (Franz, J. pr. [2] 4. 238; vergl. auch Philipp, Hofmann's Ber. 1875. 745). — Nach Philipp wird in England auch bei Verarbeitung W-haltender Zinnerze viel Wolframat als Nebenprodukt gewonnen, welches reich an Metawolframat ist, ferner kommt für Wolframstahlbereitung durch Rösten und Waschen mit  $\text{HCl}$  gereinigtes Wolframerz in den Handel. — Nach Huntington (B. 1884. 203) trennt sich bei Anwendung von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und kieseligen Flussmitteln das Alkaliwolframat von der Schlacke als schwere Schicht, so dass es abgestochen auch durch wiederholtes Verschmelzen noch gereinigt werden kann. — Nach Scheibler (J. pr. 83. 239) schmilzt man Wolframit mit 0,33 Thl.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1½ bis 2 Stunden in ganz gefüllten gusseisernen Tiegeln, kocht mit  $\text{H}_2\text{O}$  aus (der Rückstand wird nochmals aufgeschlossen, er enthält Niob), neutralisirt die kochende Lsg. beinahe völlig mit  $\text{HCl}$  und erhält durch Kryst.  $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ . Aus den Mutterlaugen kann man durch  $\text{CaCl}_2$  noch Ca-Salz fällen, das zuletzt mit Kalkwasser zu waschen und mit  $\text{HCl}$  zu zersetzen ist. — Zettnow lässt aus dem Auszug der Sodaschmelze direkt  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kryst. und aus den Mutterlaugen nach Zusatz von  $\text{HNO}_3$  Parawolframat.  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  kann aus den Na-Salzen durch Eingiessen der kochenden Lsg. in  $\text{HCl}$  (1:1) erhalten werden. Man wäscht mit verd.  $\text{HCl}$  (Zettnow) oder macht den Niederschlag durch Einleiten von Dampf oder Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dichter (Roscoe) oder man zersetzt durch Erhitzen mit 0,66 resp. 0,33 Thln. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wäscht mit  $\text{H}_2\text{O}$ , erh. noch-

mals mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und wäscht neuerdings. So erhält man  $\text{H}_2\text{O}$ -haltendes, Na-freies, aber in  $\text{NH}_3$  schwer lösl.  $\text{WO}_3$  (Zettnow). — Scheibler verwandelt in Ca-Salz und zersetzt dieses mit  $\text{HCl}$ . Durch Auflösen von  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in  $\text{NH}_3$  (dabei kann noch  $\text{SiO}_2$  und Nb zurückbleiben) und Kryst. erhält man  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ , aus welchem man durch oxydirendes Glühen reines  $\text{WO}_3$  erhält. Diesem haften immer noch leicht Spuren von Na an, welche eine grünliche Färbung desselben bedingen. Durch tagelanges Kochen des  $\text{NH}_4$ -Salzes mit öfter erneuerter  $\text{HNO}_3$  und Glühen des Rückstandes wird rein gelbes (also Na-freies)  $\text{WO}_3$  gewonnen (vergl. Bernoulli, P. A. 111. 590). — Die direkte Zersetzung des Wolframits mit  $\text{HCl}$  (und 0,25  $\text{HNO}_3$ ) gibt ebenfalls  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , welche durch Lösen in  $\text{NH}_3$  von Gangart etc. zu trennen ist. Indess ist so sehr schwer ein Fe- und Mn-freies Präparat zu gewinnen (Schneider, J. pr. 50. 154; vergl. übrigens Bosch, J. pr. 54. 254; Lotz, A. 91. 51; Riche, A. ch. [3] 50. 36; Persoz, A. ch. [4] 1. 97; Marignac, A. ch. [3] 69. 12 und Eisenmanganwolframsäure S. 676). — Wöhler verwandelte Wolframit durch Schmelzen mit  $\text{CaCl}_2$  in Calciumwolframat. — Berzelius schmolz mit 2 Thln.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , fällte mit  $\text{HNO}_3$ , löste in Schwefelammonium und erhielt  $\text{WO}_3$  durch Rösten des aus dieser Lsg. durch Säuren gefällten  $\text{WS}_3$ .

Tungstein wird durch Säuren unter Abscheidung von  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  leicht zersetzt. Nach Wedell (Am. J. 8. 380) erhält man daraus ganz reine  $\text{WO}_3$  wie folgt: Man behandelt mit Königswasser, schmilzt mit  $\text{KHSO}_4$ , löst in  $\text{H}_2\text{O}$  und fällt fraktionierend mit  $\text{HgNO}_3$ . Die ersten Theile werden mit Königswasser zersetzt, die Säure mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  geschmolzen und — zur Entfernung von Mo — auf 300 g mit 150 g Weinsäure versetzt, mit wenig  $\text{HCl}$  angesäuert und mit  $\text{H}_2\text{S}$  behandelt. Das Filtr. wird kochend mit je 20 bis 30 ccm Lsg. von  $\text{HgNO}_3$  fraktionell gefällt. Die ersten Fällungen sind grünlich. — Nach Corleis (auch Traube, N. Jahrb. Min., Geol. u. Paläont. Beilagebd. 7. 232) ist käufliches  $\text{WO}_3$  oft Mo-haltig (vergl. bei  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ ) nach Friedheim und Meyer (Z. f. anorg. Ch. 1. 76) auch käufliche Wolframate. Letztere entfernen Mo wie folgt: Natriumwolframat wird in kochendem  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und durch Zusatz von  $\text{HCl}$  bis zur schwachen Alkalinität der Flüss. und Krystallisirenlassen in Parawolframat übergeführt. Dadurch werden 0,8 des Mo beseitigt. Die Lsg. des Salzes wird durch Kochen mit der äquivalenten Menge  $\text{WO}_3$  in Metawolframat verwandelt, aus dessen Lsg. durch  $\text{H}_2\text{S}$  nur Mo aber kein W gefällt wird. Durch Filtr., Abdampfen, Lösen, abermaliges Filtr., Oxydiren mit Bromwasser, Neutralisiren mit  $\text{NaOH}$ , Krystallisiren erhält man dann reines Parawolframat.

Eigenschaften. Citronengelbes, zartes Pulver, auch in Pseudomorphosen des  $\text{NH}_4$ -Salzes, färbt sich beim Erhitzen dunkler. SG. 7,16 (Zettnow, Knorre). Die Kryst. sind diamantglänzend, weingelb (Schafarik), rhombische Tafeln (gemessen, Nordenskjöld), Octaëder oder rektanguläre Prismen (Debray), grünliche Prismen (Bernoulli), grünlich bei einem Gehalte von Spuren von Na (Roscoe, A. 162. 349) und ~~weisslich~~gelb bei einem Gehalte an K (Knorre). SG. 5,274 (Hera-path), 6,12 (d'Elhujar), 7,1306 (Karsten), 6,302 bis 6,384 (Nordenskjöld). SW. 0,0798 (Regnault), 0,0894 (Kopp). Schmilzt leicht im Gebläsefeuer (Riche), sublimirbar (s. o.). Unlös. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Säuren, auch

in kochender konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Lösl. in  $\text{KOH}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ , in schmelzendem  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KHSO}_4$  auch  $\text{K}_2\text{WO}_4$ . Nach Schultze (J. pr. [2] 21. 437, 441) auch in schmelzenden Chloriden bei Luftzutritt unter Entwicklung von  $\text{Cl}$ . Bei Luftabschluss (im  $\text{CO}_2$ -Strom) reagiert es mit den Chloriden des  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Fe}$ , nicht mit jenen des  $\text{Pb}$ ,  $\text{Ag}$  und der Alkalien nach  $\text{MCl}_2 + 2\text{WO}_3 = \text{MWO}_4 + \text{WO}_3\text{Cl}_2$ . Gibt beim Erhitzen in  $\text{H}$  je nach der T.  $\text{W}$ ,  $\text{WO}_2$  oder blaues Oxyd; in  $\text{Cl}$   $\text{WO}_2\text{Cl}_2$ ; mit  $\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  oder  $\text{HgS}$   $\text{WS}_3$ ; in  $\text{NH}_3$  eine  $\text{N}$ ,  $\text{O}$  und  $\text{W}$  haltende Verbindung; mit Kohle  $\text{WO}_2$  oder  $\text{W}$ ; mit  $\text{K}$  oder  $\text{Na}$  unter Lichtentwicklung  $\text{W}$ .  $\text{TCl}_3$  ist bei  $200^\circ$  ohne erhebliche Einwirkung (Michaelis, J. 1871. 250).

$[2\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  bleibt beim Trocknen des gelben oder weissen Hydrates bei  $100$  bis  $110^\circ$  zurück (Braun, J. pr. 91. 39).

$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , gelbes Hydrat, entsteht bei Zersetzung von gewissen Wolframatn durch überschüssige Säure in der Hitze, aus Metawolframatn nur bei längerem Kochen. Complexe Säuren (vergl. bei  $\text{W}$  und  $\text{P}$ ,  $\text{W}$  und  $\text{As}$ ,  $\text{W}$  und  $\text{B}$ ,  $\text{W}$  und  $\text{Si}$ ) geben nur unter gewissen Umständen  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , daher erhält man kein  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  aus Parawolframatn bei Gegenwart von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  etc.  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bildet sich auch bei Zersetzung von  $\text{NH}_4$ -Salz durch  $\text{Cl}$  (Dumas, A. ch. [3] 55. 144) und kann direkt aus Wolframit oder Tungstein durch kochendes Königswasser erhalten werden. Verliert bei  $100^\circ$  die Hälfte seines  $\text{H}_2\text{O}$  (Braun, J. pr. 91. 39), ist bei  $200^\circ$  noch beständig (Laurent).

$\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (?), weisses Hydrat, entsteht bei Zersetzung von Wolframatn durch Säuren in der Kälte. Wurde auch in dem milchig gewordenen Filtr. bei anhaltendem Waschen von  $\text{WO}_3$  beobachtet; bei Zersetzung von  $\text{WCl}_5$ ,  $\text{WOCl}_4$ ,  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  oder an der Luft (Forcher, A. W. 44. [2] 173); beim Kochen von Parawolframat mit  $\text{WO}_3$  etc. (Marignac). Weiss, amorph, schmeckt bittersüss, röthet Lackmus, etwas lösl. in reinem  $\text{H}_2\text{O}$ , aber fast nicht in ungesäuertem. Verwandelt sich beim Kochen oder langem Stehen mit verd. Säuren in gelbes Hydrat. Nach Berzelius enthält es immer etwas der fremden Säure, nach Marignac (A. ch. [3] 69. 14) und d'Elhujar auch Alkali. Verliert  $1\text{H}_2\text{O}$  über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ohne gelb zu werden, bei  $100$  bis  $110^\circ$  bleibt noch  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (Braun). (Vergl. über dieses Hydrat auch Riche, A. ch. [3] 50. 41, Anthon, J. pr. 9. 6).

**Metawolframsäure**  $\text{WO}_3 + x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{W}_4\text{O}_{13} + 7\text{H}_2\text{O}$ ? Scheibler). Aus Ammoniummetawolframat und  $\text{PtCl}_4$  (Laurent, A. ch. [3] 21. 62) aus  $\text{Ba}$ -Salz und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Scheibler, J. pr. 83. 310) oder  $\text{Pb}$ -Salz und  $\text{H}_2\text{S}$  (Forcher, A. W. 44. [2] 180) und Verdunsten über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (vergl. auch Persoz, C. r. 34. 135 und Lotz, A. 91. 52). Kryst. aus syrupöser Lsg. in schwefelgelben Octaëdern. Die Lsg. ist stark sauer, intensiv bitter und anscheinend nicht giftig. SG. bei  $p\%$  an  $\text{WO}_3 = 1 + 0,00903p + 0,0000633p^2 + 0,00000141p^3$  (hieraus berechnet sich für  $p = 100$  das hypothetische SG. von  $\text{WO}_3$  als Metawolframsäure gelöst zu 3,946). Konz. Lsgn. scheiden beim Stehen weisses Hydrat ab, verd. gerinnen beim Kochen wie Eiweiss unter Abscheidung von weissem, dann gelbem Hydrat. Metawolframsäure ist eine starke Säure, so dass nach Zusatz von  $\text{BaCl}_2$  oder  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$   $\text{Ba}$ -Salz auskryst., sie löst  $\text{Fe}$  unter  $\text{H}$ -Entwicklung (und gleichzeitiger Blaufärbung),  $\text{H}_2\text{S}$  ist ohne Einwirkung, Schwefelammonium reduziert, es kryst. schwarzblaue, mikroskopische Würfel ( $\text{S}$ -Verbindung?) (Scheibler). Die Bildungswärme der



**Metawolframate** steht in der Mitte zwischen jener der Sulfate und Nitrate. Gef. für das K-, Na-, Sr-, Ba-Salz 14,05, 14,24, 14,76, 15,4 Cal. Für die Ueberführung des Na- oder Ba-Salzes in normales Wolframat Entwicklung von 3,36 und 4,1 Cal. (Pèchard, C. r. 108. 1167). Gibt mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  direkt Phosphorwolframsäuren (Pèchard), wird durch organische Basen gefällt (Scheibler).

**Colloide Wolframsäure.** Man versetzt verd. HCl mit einem geringen Ueberschuss einer 5%igen Lsg. von Natriumwolframat und dialysirt (dabei vermehrt sich das Volumen durch Osmose viel mehr als bei  $\text{SiO}_2$ ). Die reine Säurelsg. wird weder durch Säuren noch durch Salze oder Alk. pectisirt. Beim Abdampfen bleiben glasige Blättchen, die zuweilen Glastheilchen von der Oberfläche des Gefässes abreißen. Bleibt bis  $200^\circ$  unverändert und löst sich dann in 0,25 Thl.  $\text{H}_2\text{O}$  zu einer wie Gummi klebrigen Flüss., auf welcher Glas schwimmt. Lsgn. mit 5, 20, 50, 66,5, 79,8 % trockener Säure haben SG. von 1,0475, 1,2168, 1,8001, 2,396 und 3,243 bei  $19^\circ$ . Die Lsg. ist farblos, schmeckt nicht sauer, sondern bitter, adstringirend und gibt mit Karbonaten  $\text{CO}_2$  und kryst. Salze. Trockene Säure verändert sich über  $200^\circ$  unter Verlust von 2,42 %  $\text{H}_2\text{O}$  (Graham, Proc. R. Soc. 1864; P. A. 123. 539). Aus der Gefrierpunktniedrigung ergibt sich ein MG. von 679 bis 995; berechnet für  $\text{H}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ : 714 (Sabanejeff, B. 1890. c. 87).

Wolframsäure Salze (Wolframate) existiren mit den verschiedensten Verhältnissen zwischen Säure und Base, so dass ihre Klassifizierung lange Zeit zu grosser Verwirrung Anlass bot, auch heute noch nicht endgültig geregelt ist. Die gewöhnlichen Salze sind normale Salze  $\text{M}_2\text{WO}_4$ ; ferner Parawolframate  $\text{M}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$  oder  $\text{M}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ , und Metawolframate  $\text{M}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ . Die beiden ersteren entsprechen der gewöhnlichen Wolframsäure (gelbes oder weisses unlösl. Hydrat von  $\text{WO}_3$ ), letztere der lösl. Metawolframsäure. Zahlreiche andere Relationen zwischen Base und Säure wurden noch in zum Theile gut definirten Salzen aufgefunden (vergl. bei W und K, W und Na, W und  $\text{NH}_4$ ). Die normalen und Parawolframate wurden ursprünglich als einfach und zweifachsaure Salze beschrieben, später (1845) unterschied Margueritte ein- bis sechsfach saure Salze und Laurent (1847) normale, Iso-, Meta-, Para- und Polywolframate. Vergl. hierüber Scheibler (J. pr. 83. 273). Die leicht zu erhaltenden Parawolframate (Laurent) wurden durch Lotz und Scheibler (nach Persoz, A. ch. [4] 1. 93 gleich  $\text{R}_4\text{W}_5\text{O}_{16}$ ) auf  $\text{R}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$ , durch Laurent und Marignac auf  $\text{R}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$  bezogen. Beide Formeln beanspruchen fast identische Zusammensetzung und ist auch aus derjenigen verschiedener Doppelsalze kein entscheidender Schluss zu ziehen (vergl. Knorre). Marignac nimmt übrigens Salze beider Formeln an. Lefort (A. ch. [5] 9. 93; 15. 321; 17. 470; 25. 200) beschrieb neuerdings noch Reihen von Wolframaten, deren Existenz aber nach Knorre (J. pr. [2] 27. 83) sehr zweifelhaft ist. Er erhielt durch Neutralisation von  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  mit Essigsäure in der Kälte  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und durch Eingiessen einer konz. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  in kochenden halbverd. Eisessig und Erkalten auf 4 bis  $5^\circ$  eine ölige Abscheidung von  $\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Aus letzterem Salz durch Versetzen mit Metallacetaten und Alk. andere Salze meistens als amorphe halbweiche Massen. Knorre erhielt statt  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  das gewöhnliche Parawolframat und hält sämtliche Triwolframate Leforts für Gemenge.

Wolframsäure hat die Fähigkeit, sich mit den Säuren des J, P, As, Sb, Si, B, auch des V zu „komplexen Säuren“ zu vereinigen, und zwar gewöhnlich in mehreren Verhältnissen. Viele derartige zum Theil sehr wohl charakterisirte Salze sind dargestellt worden und dürften vordem wohl manchmal zu Irrthümern in Betreff der eigentlichen Wolframate Anlass gegeben haben. Durch Behandlung von Parawolframat mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurden Hyperwolframate  $\text{MWO}_4$  erhalten.

Parawolframate geben mit verd.  $\text{HCl}$  eine weisse,  $\text{HCl}$  enthaltende Fällung, welche durch Kochen gelb wird. Fügt man aber  $\text{HCl}$  nur ganz allmählich zu der kochenden Lsg. hinzu, so erfolgt Verwandlung in Metasalz, welches auch durch Kochen von Parawolframat mit  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  unter theilweiser Auflösung der letzteren entsteht. Metawolframate werden durch Säuren in der Kälte nicht gefällt wohl aber bei langem Stehen oder Kochen mit überschüssiger Säure. Bei Gegenwart von  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  etc. bilden sich leicht „komplexe Säuren“, die durch Säuren nicht gefällt werden (manche geben mit viel Säure kryst. Abscheidungen), wesshalb auch Parawolframate mit überschüssiger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  keine Fällung geben.  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HJ}$ , Oxal-, Wein-, Citronensäure fällen Parawolframate nicht, hindern aber auch nicht die Fällung durch  $\text{HCl}$ . Essigsäure fällt die normalen Wolframate nicht, kocht man mit Essigsäure, so erzeugen Mineralsäuren erst nach vorheriger Uebersättigung mit  $\text{NH}_3$  eine Fällung (Zettnow). Metawolframate und Salze der komplexen Säuren werden durch überschüssiges Alkali in gewöhnliche Wolframate verwandelt. Auch beim Glühen werden Metawolframate in gewöhnliche verwandelt. Manchmal werden Wolframpräparate durch blosses Liegen an der Luft blau (Reduktion durch Staub etc).  $\text{Zn}$  und  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (besser  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , nicht  $\text{HNO}_3$ ) gibt mit allen W-Salzen blaue Lsgn., die bei Anwendung von konz.  $\text{HCl}$  schliesslich braunroth werden.  $\text{SnCl}_2$  fällt einen gelblichweissen, beim Erwärmen mit etwas  $\text{HCl}$  (aber nicht bei Gegenwart von Wein- oder Essigsäure) blau werdenden Niederschlag.  $\text{FeSO}_4$  fällt braun, der Niederschlag wird durch Säuren nicht blau.  $\text{K}_2\text{SO}_3$  gibt auch beim Erhitzen keine Blaufärbung, beim Ansäuern nur schwache.  $\text{H}_2\text{S}$  bildet mit Parawolframat Sulfosalze, die durch Säuren einen hellbräunlichen, in Schwefelammonium lösl. Niederschlag geben. Auch  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  löst sich in Schwefelammonium. Metawolframsäure wird durch  $\text{H}_2\text{S}$  nicht gefällt, durch Schwefelammonium blau. Auch Phosphorwolframate werden durch  $\text{H}_2\text{S}$  nicht gefällt.  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  gibt so wie andere K-Salze mit Natriumparawolframat eine Abscheidung von K-Salz, bei Gegenwart von Säure eine gelbe (bei 1:20000) oder braune Färbung resp. braune Gallerte. Gerbsäure fällt bei Gegenwart von freier Säure chokoladebraun. Parawolframate geben Niederschläge mit fast allen Salzen der Schwermetalle.  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  nach Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  fällen weiss,  $\text{HgNO}_3$  gelblichweiss,  $\text{AgNO}_3$  weiss, in  $\text{NH}_3$  lösl. Metawolframate werden durch Ba-, Ca-, Mg-Salz nicht gefällt wohl aber durch Pb, und Mercurosalz. Durch letzteres auch alle komplexen Säuren. Bei der Elektrolyse (Smith, B. 13. 753) scheinen neutrale Wolframate nicht verändert zu werden. Mit Essigsäure gekocht entsteht ein blauer, dann brauner, nicht luftbeständiger Körper. Ueber das Verhalten von Dulcit und mehratomigen Alkoholen zu Metawolframat vgl. Klein (C. r. 99. 144), über die (sehr starke) Beeinflussung der optischen Aktivität der Weinsäure, der Zuckerarten etc. durch

**Wolframate** vergl. Klein (C. r. 89. 484), Gernez (C. r. 104. 783; 106. 1527; 108. 942) und Landolt (A. B. 1887. 957).  $\text{WO}_3$  gibt mit Borax eine weisse, nach der Reduktion blutrothe Perle, die durch Sn milchweiss wird; mit Phosphorsalz entsteht eine gelbe, in der Reduktionsflamme eine blaue Perle, leichter bei Zusatz von Sn, bei Gegenwart von Al oder Si nur durch Sn. Bei Gegenwart von Fe ist die Reduktionsperle kalt blutroth, mit Sn reduziert grün (Berzelius). Nach Ross (Ch. N. 41. 187) bewirkt Gegenwart von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  Bläuung der Boraxperle in der Reduktionsflamme und verhindert die kleinste Menge  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , das Gelb- oder Farbloswerden der Boraxperle in der Oxydationsflamme, so dass diese blau bleibt. Wolframate sind ohne charakterisirende Färbung. Die blauen und rothen Reduktionsprodukte geben keine besonders charakteristischen Absorptionsspectren (vergl. bei  $\text{WO}_3$ ). Viele komplexe Wolframsäuren sind gelb. Das schwer zu erhaltende Funkenspectrum des W wurde von Thalén (A. ch. [4] 18. 202) beschrieben. Faraday (P. A. 70. 37) fand  $\text{WO}_3$  und Wolframoxyd diamagnetisch. Bei quantitativer Bestimmung des  $\text{WO}_3$  kann dieselbe aus Salzen durch wiederholtes Abdampfen mit HCl (Scheele) oder auch durch Fällung mit  $\text{HgNO}_3$  (in der Kälte, vergl. von der Pfordten, B. 16. 508) abgeschieden werden oder man benutzt die Reduktion des  $\text{WO}_3$  in stark saurer Lsg. zu  $\text{WO}_2$  (s. d.).

**Physiologische Wirkung.** Bernstein-Kohan (Centralbl. für med. Wissensch. 1891. 44) fand die tödtliche Dosis bei subcutaner Injektion von Natriumwolframat für Kaninchen zu 70 mg, für Hunde zu 125 mg per Kilo Körpergewicht. Vom Darne aus erfolgt fast keine Resorption.

**Anwendung von W-Verbindungen** (vergl. Philipp, Hofmanns Ber. über chem. J. 745). Vergl. auch bei W-Legirungen. Natriumwolframat wird als Flammenschutzmittel für Stoffe etc., die mit einer Lsg. desselben imprägnirt werden, verwendet, und eignet sich hierzu besonders wegen seiner Indifferenz gegen Farben (Versmann und Oppenheim 1859). Ferner kann es als Beize für Wollenzeug dienen, es wurde zur Darstellung einer schwarzen Tinte etc. empfohlen. Als Pigmente sind  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (gelb),  $\text{W}_2\text{O}_5$  (blau),  $\text{WO}_2$  (braun),  $\text{BaWO}_4$  (weiss), ferner Ni-, Cr-, Co-, Sn- und Fe-Wolframate (grün, dunkelgrün, violett resp. blau, indigoblau und chamois) in Vorschlag gebracht worden, ebenso die „Wolframbronzen“. Cr- und Cu-Wolframat wurden auch zur Erzeugung von Anilinschwarz verwendet (Spick, D. 189. 255). Nach Eisenmann (D. 263. 540) lässt sich  $\text{WO}_3$  resp. Phosphorwolframsäure (30 gr Natriumwolframat, 5 gr  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 350  $\text{H}_2\text{O}$  und etwas  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) als Ersatz der Chromsäure bei Bunsenelementen verwenden. Die Flüss. regenerirt sich an der Luft, weshalb Eisenmann rotirende Elektroden vorschlug. Phosphorwolframsäure dient in der Analyse als Alkaloidreagens.

**Metaluteowolframsäure** (?)  $\text{H}_2\text{W}_4\text{O}_{13} + 6\text{H}_2\text{O}$ . Von Lefort (A. ch. [5] 25. 205) wurde durch anhaltendes Kochen von 2 Thln.  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  mit 1 Thl. Arsensäure, Abdampfen, Ausziehen mit Alk. und wiederholte Krystallisation eine Säure erhalten, die ebenso wie ihre Salze gelb gefärbt ist. Da dieselbe im Marsh'schen Apparate keine As-Reaktion gibt, auch mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  statt  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  dieselbe Säure erhalten wird, erklärt er sie für eine der Metawolframsäure isomere Säure.

**Hyperwolframsäure**  $\text{HWO}_4$ . Salze derselben werden erhalten durch Kochen einer Lsg. von Natrium- oder Ammoniumparawolframat mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Sie bilden gelbe Lsgn., die mit  $\text{HNO}_3$  kein  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  abscheiden. Durch Alkalien werden sie zerstört und geben O, aus KJ wird J und aus HCl wird Cl abgeschieden (Pécharde, C. r. 112. 1060) vergl. bei  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

## Wolfram und Chlor.

Die älteren Angaben über die Wolframchloride, welche nach Blomstrand (J. pr. 82. 408) vielfach mit einander verwechselt werden, lassen sich nach diesem in folgendes Schema zusammenfassen, wo die unter einander stehenden Formeln demselben Körper zukommen:

1824.	Wöhler, P. A. 2. 345 . . .	$\text{WCl}_2$	?	$\text{WCl}_3$
1835.	Malagutti, A. ch. 60 . . .	—	$\text{W}_2\text{Cl}_5$	—
1838.	Rose, P. A. 40. 395 . . .	—	$\text{WCl}_3$	$\text{WClO}_2$
1851.	v. Borck, J. pr. 54. 254 . . .	$\text{W}_2\text{Cl}_5$	$\text{WCl}_2$	—
1857.	Riche, A. ch. 1856. 372, 1857. 184	$\text{WCl}_2$	$\text{WCl}_3\text{O}$	—
1861.	Blomstrand (l. c.) . . .	$\text{WCl}_3$ , $\text{W}_2\text{Cl}_5$ , $\text{WCl}_2\text{O}$	$\text{WClO}_2$ .	

Forcher (J. pr. 86. 227) hat dann, im Allgemeinen ähnliche Resultate erhaltend, einen wesentlich aus  $\text{WCl}_2\text{O}$  bestehenden Körper als  $\text{W}_2\text{Cl}_5$  beschrieben (vergl. Blomstrand, J. pr. 89. 230). In neue Formeln umgesetzt und durch die Resultate Roscoe's (A. 162. 349) ergänzt, ergibt sich die Reihe:  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{WCl}_5$ ,  $\text{WCl}_4$ ,  $\text{WCl}_2$ ,  $\text{WCl}_4\text{O}$ ,  $\text{WCl}_2\text{O}_2$ . Alle diese Körper können aus  $\text{WO}_3$ , Kohle und Cl entstehen, auch durch  $\text{CCl}_4$  oder CO und Cl kann die Chlorirung von  $\text{WO}_3$  bewirkt werden (Watts, Bell, Soc. 33. 442; Quantin, C. r. 104. 223). Vosmar (Fr. 28. 324) erhielt Oxychloride aus technischem Ferrowolfram und Cl. Ueber die die Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf  $\text{WO}_3$  betreffende Literatur vergl. Schiff (A. 197. 185).

## Wolframdichlorid.

$\text{WCl}_2$ ; 100 Thle. enthalten 72,19 W, 27,81 Cl.

Entsteht, wenn man  $\text{WCl}_6$  durch H bei höherer T. (aber nicht bei zu hoher, da sonst W entsteht, daher am besten im Zn-Bade) reduziert; lose, graue Masse, ohne Glanz und kryst. Struktur, nicht luftbeständig.  $\text{H}_2\text{O}$  löst etwas unter bräunlicher Färbung, der grössere Theil zerfällt unter H-Entwicklung in  $\text{WO}_3$  und HCl. Reagirt mit  $\text{HNO}_3$  beladenem H nach:  $2\text{WCl}_2 + 2\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{WO}_3 + 4\text{HCl} + \text{NH}_4\text{NO}_3$  (Roscoe, A. 162. 359).

## Wolframtetrachlorid.

$\text{WCl}_4$ ; 100 Thle. enthalten 56,48 W, 43,52 Cl.

Wird aus dem bei Darstellung von  $\text{WCl}_5$  bei der Dest. in  $\text{CO}_2$  bleibenden Rückstand erhalten, indem man diesen im  $\text{CO}_2$ -Strom im

Schwefelsäurebade unter mehrmaligem Zurückgiessen des Destillate: (wodurch etwa entstandenes  $WCl_2$  wieder chlorirt werden soll) erh Lose, graubraune, kryst. Masse, nicht schmelzbar und nicht flüchtig zerfällt bei stärkerem Erhitzen in  $WCl_3$  und  $WCl_5$ . Bei der T. des geschmolzenen Zn gibt es mit H pyrophorisches W. Es ist etwas hygroskopisch, gibt mit  $H_2O$  braunes Oxyd und eine grünlich-braune Lsg. die beim Verdunsten im Vakuum Spuren von Kryst. zeigt (Roscoe A. 162. 358).

### Wolframpentachlorid.

$WCl_5$ ; MG. 360,45; 100 Thle. enthalten 50,94 W, 49,06 Cl.

Entsteht beim Erhitzen von  $WCl_4$  im  $CO_2$ - oder H-Strom. Man dest.  $WCl_4$  mehrmals bei einer etwas über dem Sied. liegenden T. in einem Strome von H, und sobald dabei ein fester Rückstand bleibt in  $CO_2$ . Glänzende, schwarze, nadelförmige Kryst. (gepulvert grün) schmilzt bei  $248^\circ$  ( $244^\circ$  Blomstrand) und erstarrt bei  $242^\circ$ , ohne dekrepitiren. Sied.  $275,6$ . Der Dampf ist grünlichgelb. D. bei  $350 = 175,6$  bis  $179,9$  ( $H = 1$ ), bei  $440^\circ = 185,7$  bis  $186,4$ , berechnet für  $WCl_5$ :  $182,8$ . Lösli. in  $CS_2$  mit blauer Farbe, sehr hyroskopisch gibt mit  $H_2O$  eine olivengrüne Lsg., doch wird der grössere Theil in blaues Oxyd und HCl umgesetzt. Gibt beim Erhitzen in O  $WOCl$  neben Cl (Roscoe, A. 162. 356; vergl. Blomstrand, J. pr. 82. 425 89. 230).

### Wolframhexachlorid.

#### Wolframsuperchlorid.

$WCl_6$ ; MG. 395,82; 100 Thle. enthalten 46,38 W, 53,62 Cl.

Entsteht aus W und Cl bei dunkler Rothglut unter Erglühen. Die Bildung von Oxychloriden ist äusserst schwer zu vermeiden. Man erh zunächst das W in H, verdrängt H durch Cl und entfernt eventuell doch noch entstehende nadelförmige, lockere Kryst. zunächst durch Erhitzen Durch wiederholtes Umsublimiren des Produktes im Cl-Strom können dann niedrigere Chloride entfernt werden. Teclu (A. 187. 255) erhielt es aus  $WO_3$  und  $PCl_5$  neben  $POCl_3$  beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf  $170^\circ$ . Schwarz-violettes krystall. (tesseral, Teclu) Sublima oder braunrothe geschmolzene Tropfen, die bei vollständigem Erkalten heftig dekrepitiren. Aus  $CS_2$  in sechsseitigen braunen Kryst. (ein mit solchen Kryst. gefülltes, zugeschmolzenes Rohr explodirte beim Oeffnen heftig unter Dekrepitiren der Kryst.). Schmilzt bei  $275^\circ$  (korr. und erstarrt bei  $270^\circ$ , bei Gegenwart von ganz wenig Oxychlorid beviel niedrigerer T. (S.  $183^\circ$  Riche;  $170^\circ$  Blomstrand;  $180^\circ$  Forcher  $189^\circ$  Teclu). Siedet mit dunkelbraunrothem Dampfe bei  $346,7^\circ$  unter  $759,5$  mm ( $300^\circ$  Debray). SG. des Dampfes ( $H = 1$ ) bei  $350^\circ = 190,9$  bei  $440^\circ = 168,8$  statt  $198,5$  (vergl. auch Debray, C. r. 60. 820 und Rieht, B. 3. 666). Zerfällt beim Kochen (unter Ueberleiten von  $CO_2$  langsam in  $WCl_3$  und Cl. Gibt beim Erhitzen in H  $WCl_4$ ,  $WCl_5$ , W Lösli. in  $CS_2$ , nach Teclu auch in  $POCl_3$ . Verändert sich nicht an

feuchter Luft, bei Gehalt an  $\text{WOCl}_4$  entsteht aber sofort  $\text{HCl}$ , auch  $\text{H}_2\text{O}$  wirkt auf reines  $\text{WCl}_6$  erst über  $60^\circ$  ein, unter Bildung von  $\text{Cl}$ -haltendem  $\text{WO}_3$ . Gibt nach Laval (B. 1873. 1464) in  $\text{O}$  erh.  $\text{WOCl}_4$ . (Roscoe, A. 162. 351; vergl. Blomstrand, J. pr. 82. 417).

### Wolframoxytetrachlorid.

$\text{WOCl}_4$ ; MG. 341,04; 100 Thle. enthalten 53,84 W, 4,68 O, 41,48 Cl.

Entsteht leicht aus den Chloriden des W. Durch Erhitzen von W in  $\text{O}$ -haltendem oder feuchtem  $\text{Cl}$ , von  $\text{WO}_3$  und Kohle oder  $\text{WS}_3$  in  $\text{Cl}$ , auch von  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$  für sich oder von  $\text{WCl}_5$  oder  $\text{WCl}_6$  in  $\text{O}$  (neben  $\text{Cl}$ ) (Blomstrand etc., siehe die älteren Angaben [S. 642] über W und  $\text{Cl}$ ), auch beim Erhitzen von  $\text{WCl}_6$  mit Oxalsäure (Debray). Man leitet am besten die Dämpfe von  $\text{WCl}_6$  über erh.  $\text{WO}_3$  oder  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$  (Roscoe, A. 162. 360).  $\text{WOCl}_4$  ist das Hauptprodukt der Einwirkung von 1 bis 2 Mol.  $\text{PCl}_5$  auf  $\text{WO}_3$  (oder  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) bei gewöhnlichem Druck. Man entfernt  $\text{POCl}_3$  durch Dest. aus dem Oelbade, trennt mit  $\text{CS}_2$  von  $\text{WO}_3$  und durch vorsichtige Sublimation von  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$  (Schiff, A. 197. 185). Lange, dunkelrothe, durchsichtige Nadeln. Schmilzt bei  $210,4^\circ$  (korr.) (199 bis  $197,5^\circ$  Riche;  $204^\circ$  Blomstrand; 208 bis  $210^\circ$  Schiff) und erstarrt bei  $206,7^\circ$ . Siedet bei  $227,5^\circ$  mit hellrothem Dampf. SG. des Dampfes bei  $350^\circ$  170,2 bis 175,8; bei  $440^\circ$  171,3 bis 171,7 (vergl. auch Debray, C. r. 60. 820). Gibt beim Erhitzen in feuchter Luft sofort gelbes Oxyd und  $\text{HCl}$  (Roscoe). Lässt sich in  $\text{O}$  sublimiren, allmählig  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$  gebend (Blomstrand l. c.). Gibt im  $\text{Cl}$ -Strom, wiederholt über  $\text{C}$  dest.,  $\text{WCl}_6$  (Roscoe). Zersetzt sich mit  $\text{H}_2\text{O}$  unter Zischen in  $\text{WO}_3$  und  $\text{HCl}$ .

### Wolframdioxychlorid.

$\text{WO}_2\text{Cl}_2$ ; 100 Thle. enthalten 64,14 W, 11,15 O, 24,71 Cl.

Entsteht in ähnlicher Weise wie  $\text{WOCl}_4$ , neben diesem. Am besten durch Ueberleiten von  $\text{Cl}$  über mässig erw.  $\text{WO}_2$  und Sublimation (Roscoe). Auch beim Ueberleiten von  $\text{CO}_2$  über ein glühendes Gemenge von  $\text{WO}_3$  und  $\text{CaCl}_2$  (Schulze, J. pr. [2] 21. 441). Hellgelbe, vierseitige Blättchen, sublimirt ohne zu schmelzen, dabei theilweise in  $\text{WO}_3$  und  $\text{WOCl}_4$  zerfallend. Ist an feuchter Luft beständig und wird von kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  nicht zersetzt (Roscoe, A. 162. 362). Forcher (J. pr. 86. 236) gab einen S. von  $265$  bis  $267^\circ$  an (vergl. Wöhler, Riche und Blomstrand l. c.).

### Wolfram und Brom.

Ueber ältere Angaben vergl. Blomstrand (J. pr. 82. 429), welcher  $\text{WBr}_5$ ,  $\text{WOBr}_4$  und  $\text{WO}_2\text{Br}_2$  beschrieb.

### Wolframdibromid.

$\text{WBr}_2$ ; 100 Thle. enthalten 53,51 W, 46,49 Br.

Man leitet H über im  $\text{ZnCl}_2$ -Bade erh.  $\text{WBr}_5$ , wobei  $\text{WBr}_5$ ,  $\text{WOBr}_4$  und Br dest.; blauschwarzer, sammetartiger Rückstand. Gibt mit H bei hoher T. W. Verhält sich gegen  $\text{H}_2\text{O}$  und gegen  $\text{HNO}_3$  analog dem  $\text{WCl}_2$  (Roscoe, A. 162. 363).

### Wolframpentabromid.

$\text{WBr}_5$ ; 100 Thle. enthalten 31,52 W, 68,48 Br.

Man erh. W in Br-Dampf unter sorgfältigstem Fernhalten von O und  $\text{H}_2\text{O}$ , dunkelbraune Nadeln, S.  $276^\circ$  (korr.), erstarrt bei  $273^\circ$  und siedet bei  $333^\circ$  mit dunkelbraunem Dampfe. Zersetzt sich sofort an feuchter Luft oder mit  $\text{H}_2\text{O}$  zu blauem Oxyd und  $\text{HBr}$ , bei der Dest. unter Abspaltung von Br (Roscoe, A. 162. 362; vergl. Borck und Blomstrand l. c.).

### Wolframoxytetrabromid.

$\text{WOBr}_4$ ; 100 Thle. enthalten 35,40 W, 3,08 O, 61,52 Br.

Entsteht in ähnlicher Art wie  $\text{WOCl}_4$  aus W und O-haltendem Br, aus  $\text{WO}_3$ , Kohle und Br (vergl. Blomstrand, J. pr. 82. 430). Man leitet Br-Dampf über ein erh. Gemenge von gleichen Theilen  $\text{WO}_2$  und W und trennt von weniger flüchtigem  $\text{WO}_2\text{Br}_2$  durch vorsichtige Dest. (Roscoe, A. 162. 364). Braunschwarze, glänzende Krystallnadeln, S.  $277^\circ$  (korr.), Sied.  $327^\circ$ . Verhält sich gegen feuchte Luft und  $\text{H}_2\text{O}$  ähnlich wie  $\text{WOCl}_4$ .

### Wolframdioxybromid.

$\text{WO}_2\text{Br}_2$ ; 100 Thle. enthalten 48,96 W, 8,51 O, 42,53 Br.

Man leitet Br über erw.  $\text{WO}_2$ , oder  $\text{WBr}_5$  über erh.  $\text{WO}_3$  (Roscoe). Von Borck (J. pr. 54. 254) durch Einwirkung von Br auf  $\text{WO}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WO}_3$  + Kohle oder blaues Oxyd erhalten; hellrothe, durchsichtige (in der Hitze schwarze), prismatische Kryst. (gepulvert gelb), nahe bei Rothglut flüchtig unter theilweiser Zersetzung in  $\text{WO}_3$  und  $\text{WOBr}_4$ . Kaltes  $\text{H}_2\text{O}$  ist ohne Einwirkung (Roscoe; vergl. Blomstrand und Borck).

### Wolfram und Jod.

**Wolframdijodid**,  $\text{WJ}_2$  entsteht in ganz geringer Menge beim Ueberleiten von J-Dampf über erh. W oder  $\text{WO}_2$ ; metallisch-grüne Schuppen, nicht unzersetzt flüchtig.  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt es nicht (Roscoe, A. 162. 366).

**Kaliumwolframjodat**  $K_2H_3WJO_8$  oder  $2K_2O \cdot 2WO_3 \cdot J_2O_5 \cdot 3H_2O$  entsteht aus Lsg. von  $K_2WO_4$  mit der berechneten Menge Jodsäure. Anfangs scheiden sich glänzende Schuppen jodfreier Polywolframate, dann obiges Salz, verunreinigt mit etwas Kaliumpolywolframat, in mikroskopischen Nadeln ab (Blomstrand, J. pr. 40. 327).

## Wolfram und Fluor.

$WO_3 \cdot H_2O$  löst sich in HFl zu milchiger Flüss., durch Abdampfen und Aufnehmen mit  $H_2O$  bleibt ein beim Glühen nur in  $NH_3$ -Atmosphäre sein Fl abgebender Körper zurück (Berzelius, P. A. 4. 147). Nach Riche (A. ch. [3] 50. 41) kryst. aus einer Lsg. von  $WO_3 \cdot H_2O$  in HFl wieder Hydrat. Durch Auflösen von normalen Wolframat in HFl entstehen Wolframoxxyfluorid-Fluormetalle. Sie ätzen Glas auch im trockenen Zustande und geben mit Säuren nur langsam  $WO_3 \cdot H_2O$  (Marignac, A. ch. [3] 69. 67).

**KFl.WO<sub>2</sub>Fl.H<sub>2</sub>O** aus  $K_{10}W_{12}O_{41} \cdot 11H_2O$  und sehr überschüssiger HFl; rhombisch (gemessen), bei 100°  $H_2O$ -frei. Dissociirt mit  $H_2O$  (Marignac, A. ch. [3] 69. 70).

**2KFl.WO<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O** aus  $K_2WO_4$  und HFl oder durch Lösen von  $WO_3 \cdot H_2O$  in HFl und Zufügen von KOH bis zum eben bleibenden Niederschlag; grosse, dem  $B_2O_3$  ähnliche Schuppen (Berzelius), gemessen (Marignac), wird bei 100°  $H_2O$ -frei, dabei zu Pulver zerfallend, schmilzt beim Glühen. Bei Luftzutritt entweicht dabei HFl.

**2NaFl.WO<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub>** (Berzelius). Krystall. (gemessen), schmilzt bei dunkler Rothglut, an der Luft entsteht dabei  $Na_2WO_4$  (Marignac). Ueber Verhalten von Ammoniumwolframat zu HFl vergl. Marignac (A. ch. [3] 69. 65), er erhielt

**NH<sub>4</sub>Fl.WO<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O**, rhombische Prismen (gemessen), nur aus HFl umkrystallisirbar.

**2NH<sub>4</sub>Fl.WO<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub>**, lösl. in  $H_2O$ .

**4NH<sub>4</sub>Fl.WO<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub> + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>**, Reguläroctaëder, wird durch  $H_2O$  zersetzt.

**ZnFl<sub>2</sub>.WO<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub> + 10H<sub>2</sub>O**, triklin.

**CuFl<sub>2</sub>.WO<sub>2</sub>Fl<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub>**.

## Wolfram und Schwefel.

### Wolframdisulfid.

Wolframsulfür, Wolframsulfuret.

$WS_2$ ; MG. 247,56 (Minimum); 100 Thle. enthalten 74,16 W, 25,84 S.

Man schmilzt W mit S oder glüht  $WO_3$  mit 6 Thln. HgS bei Luftabschluss (Berzelius, Berck, J. pr. 54. 254). Aus weissglühender  $WO_3$  durch Ueberleiten von S-Dampf oder  $H_2S$ , auch durch Glühen von  $WS_3$  (Berzelius). Nach Riche (A. ch. [3] 50. 26) durch Glühen von  $K_2W_2O_7$  mit S und Auswaschen mit  $H_2O$ . Aus  $WS_3$  durch



Schmelzen mit KCN neben KCNS (Uslar, A. 94. 256). Aus ganz trockenem  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  durch Glühen in  $\text{CO}_2$  (Corleis, A. 232. 262). Schwarzes Pulver, welches sich zu stahlgrauen, metallglänzenden Massen komprimiren lässt (Berzelius). Graphitähnliche, abfärbende, weiche Nadelchen (Riche). Zersetzt Wasserdampf bei starker Rothglut (Regnault). Wird durch Schmelzen mit KCN nicht verändert (Uslar), bei sehr anhaltendem Erhitzen in H zu W reduziert (Riche, Corleis).

### Wolframtrisulfid.

#### W o l f r a m s u l f i d.

$\text{WS}_3$ ; MG. 279,54 (Minimum); 100 Thle. enthalten 65,68 W, 34,32 S.

Man löst  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in einem Sulfhydrat oder leitet  $\text{H}_2\text{S}$  in Ammoniumwolframat und fällt durch überschüssige Säure (Berzelius). Man zersetzt  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  mit HCl, filtrirt und wäscht bei völligem O-Abschluss (Corleis, A. 232. 264). Auch direkt aus Wolframit durch Schmelzen mit 0,2 Thln. Kohle, 3 Thln. S und 3 Thln.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei schwacher Rothglut, Auslaugen und Zersetzen mit Säure (Uslar, Gmelin-Kraut 1876. II. [2] 103). Leberbraune Fällung, nach dem Trocknen schwarz, unlöslich in  $\text{H}_2\text{O}$  mit gelber Farbe, leichter beim Kochen. Aus der Lsg. wird es durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zum grösseren Theile gefällt. Wird durch Kochen mit HCl dunkler, bleibt aber löslich. Gibt beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  etwas  $\text{H}_2\text{S}$ . Beim Erhitzen entweichen  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , während  $\text{WS}_2$  zurückbleibt (Berzelius). Nach Borck (J. pr. 54. 255) enthält es O und  $\text{H}_2\text{O}$  chemisch gebunden. Löslich in kaltem  $\text{KHCO}_3$  (Corleis). Mit Alkalisulfiden entstehen Sulfosalze. Ueber colloïdales Sulfid vergl. Wimsinger (Acad. Belg. [3] 15. 390).

**Oxysulfid** wird nach Berzelius durch Säuren aus einem Gemisch von Wolframat und Sulfowolframat gefällt.

Ueberschichtet man  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  mit Alk.-Ae. und fügt HCl zu, so erhält man eine braunrothe, ätherische Lsg., die einen 20,69 S haltenden Rückstand lässt (Corleis).

Von den Sulfowolframsäuren  $\text{H}_2\text{WS}_4$ ,  $\text{H}_2\text{WSO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{WS}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{WSO}_3$  sind nur Salze bekannt (s. d.).

### Wolfram und Stickstoff.

Wolframchlorid (aus W und luftfreiem Cl) reagirt mit  $\text{NH}_3$ -Gas unter Entwicklung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Dämpfen. Erw. man dann im  $\text{NH}_3$ -Strom bis zur Verflüchtigung von allem  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , so bleibt eine graue, gaskohlenähnliche Masse, deren Zusammensetzung etwas variabel ist. Bei mässig hoher T. entsteht W. Aehnliche Körper entstehen durch Erhitzen von Wolframchlorid mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Durch Glühen von W in CN entstehen N-haltende, mit C gemengte W-Verbindungen (Wöhler, A. 73. 198; 105. 258). Nach Rideal (Soc. 1889. 41) beibt W oder blaues Oxyd in  $\text{NH}_3$  unverändert,  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{WOCl}_4$  werden in der Kälte angegriffen, ersteres gibt anscheinend nur  $\text{WO}_2$ .

**Triwolframnitrid**  $W_3N_3$ , von Uhrlaub (Die Verbindungen einiger Metalle mit N. Göttingen 1859; nach Gmelin-Kraut, 1877. II. [2] 114) durch Erhitzen von Wolframchlorid in  $NH_3$  auf eine gewisse, schwer einzuhaltende T. erhalten.

$W_3N_3$  entsteht aus  $WOCl_4$  und  $NH_3$ ; auch aus  $WCl_6$  und  $NH_3$  und Auswaschen des gebildeten  $NH_4Cl$  mit  $H_2O$ ; schweres, halbmimetallisches Pulver, unlösl. in  $KOH$ ,  $HNO_3$  und verd.  $H_2SO_4$ . Gibt mit konz.  $H_2SO_4$ ,  $NH_3$  und  $WO_3$  (Rideal l. c.).

**Wolframnitridamid**  $W_3N_6H_4$ , Hauptprodukt aus Wolframchlorid und  $NH_3$ . Gibt bei Luftabschluss heftig geglüht W, auch bei schwachem Glühen in H. Gibt an der Luft erh.  $NH_3$  und verbrennt dann zu  $WO_3$ . Säuren und  $KOH$  sind ohne Einwirkung, schmelzendes  $KOH$  gibt  $NH_3$ . Zerlegt in der Wärme  $NH_3$  in N und H (Wöhler l. c.).

$W_3N_4H_4$  entsteht aus obigem durch ganz gelindes Erwärmen in H; mehr grau als dieses (Wöhler).

$WN_2 \cdot WO_3$  entsteht durch mehrfach wiederholtes Glühen von  $WO_3$  mit  $NH_4Cl$  (Rideal l. c.).

**Wolframnitridamidoxyd**  $W_7N_6H_4O_4$  (?) (Wöhler). Nach Rideal:  $W_5N_6H_3O_5$  entsteht, wenn man  $NH_3$  über fein gepulvertes, geglühtes  $WO_3$  bei kaum sichtbarem Glühen des Rohres leitet. Ähnliche Körper entstehen aus  $WO_2$  und durch Glühen von  $K_2WO_4$  mit  $NH_4Cl$  (von Wöhler, P. A. 2. 347 früher für  $WO_2$  angesehen). Rein schwarz, kann in Pseudomorphosen der Säure, auch in solchen des  $NH_4$ -Salzes erhalten werden. Unlösl. in Säuren und Alkalien, lösl. in  $NaClO$ . Gibt beim Glühen für sich  $NH_3$ , beim Glühen in H W, an Luft unter Verglimmen  $WO_3$ . Wird von  $H_2O$  bei  $230^\circ$  nicht angegriffen. Zersetzt schon bei ziemlich niedriger T.  $NH_3$  in N und H.

## Wolfram und Phosphor.

**Phosphorwolfram**  $W_4P_2$  (nur P bestimmt). Erh. man ein Gemisch 23 bis 30 g  $WO_3$  mit  $\frac{9}{7}$  Thln. roher (Ca-haltender) Phosphorsäure während einer Stunde im Kohletiegel auf Nickelschmelzhitze, so erhält man eine graue, blasige Masse, deren Hohlräume mit bis zu zollgrossen Kryst. ausgekleidet sind. Dunkelstahlfarbene, sechsseitige Prismen von lebhaftem Metallglanz, SG. 5,207, verbrennt im O mit grossem Glanze. Unlösl. in Säuren und Königswasser, aber lösl. in schmelzendem Gemisch von  $NaCO_3$  und  $NaNO_3$ , schmilzt nicht beim S. des Mn, leitet die Elektrizität. Verändert sich nicht beim Glühen an der Luft.

$W_3P_4$  entsteht durch Glühen von W in P-Dampf unter Feuererscheinung; dunkelgraues, schwer oxydables Pulver (Wöhler und Wright, A. 79. 244).

## Phosphorwolframsäuren.

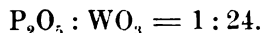
Die Fähigkeit der Wolframsäuren, sich mit  $H_3PO_4$  zu hochmolekularen Säuren zu vereinigen, wurde von Scheibler (B. 1872. 801) erkannt, während früher (Zettnow, P. A. 130. 259) die durch Phosphate bewirkte Veränderung der Parawolframate auf die Bildung von Meta-

wolframatzen zurückgeführt wurde. Später untersuchte Gibbs (B. 1877. 1384; Am. J. 2. 217, 281; 4. 377; 5. 361, 391; 7. 313, 392) zahlreiche Salze solcher „komplexer“ Säuren. Sprenger untersuchte namentlich die Säure mit  $24\text{WO}_3$ , Kehrman (B. 20. 1805, 1811; 24. 2326 und A. 245. 45; Z. f. anorg. Ch. 1. 428) auch jene mit  $16\text{WO}_3$ , von denen er zwei annimmt und für die er auch Konstitutionsformeln angibt. Péchard (C. r. 109. 301; 110. 754) untersuchte die Säuren mit  $12\text{WO}_3$  und zeigte auch die allgemeine Bildung der Säuren aus  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und Metawolframsäure.

Phosphorwolframate werden durch Kochen von Lsgn. von Wolframatzen mit Phosphaten erhalten; durch Schmelzen dieser Salze oder durch Kochen von  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit Phosphaten (Gibbs). Die freien Säuren erhält man durch Zersetzung des Mercurosalzes mit  $\text{HCl}$ , durch Verdunsten von Lsgn. von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und Metawolframsäure (Péchard) oder auch nach Drechsel (B. 20. 1452) wie folgt: Man löst 500 g möglichst reines Natriumparawolframat und 250 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  in 500 g  $\text{H}_2\text{O}$ , kocht, fügt 700 bis 800 ccm  $\text{HCl}$  (SG. 1,14) zu, dampft bis zur Krystallhaut ein, lässt erkalten und schüttelt mit Ae. Die unterste, schwere Lsg. gibt nach Verjagen des Ae. auf dem Wasserbade Kryst. der Säure. Die Methode gründet sich darauf, dass Ae. und Phosphorwolframsäure eine schwere, nicht in jedem Verhältniss mit Ae. mischbare Lsg. gibt, der überschüssig zugesetzte Ae. schwimmt als dritte Schicht über der wässerigen Salzlsg. Das SG. einer so erhaltenen Lsg. ist 1,6175; sie enthält 59,57% bei  $100^\circ$  getrockneter Säure. Aus rein wässriger Lsg. wird durch Ae. eine Lsg. vom SG. 1,525 und durch Sättigen von Ae. mit Kryst. der Säure eine Lsg. vom SG. 2,083 erhalten.

Die nach Drechsel's Methode erhaltene Säure ist wohl hauptsächlich  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , vielleicht mit anderen vermengt (vergl. Kehrman, B. 20. 1813 und Brandhorst, Kraut, A. 249. 373). Die genaue Formulierung dieser hochmolekularen Verbindungen ist schwierig, da die Analyse nicht genügend Genauigkeit bietet, auch die verschiedenen Säuren unter einander sehr ähnlich und in einander umwandelbar sind. Zweifelloos ist die selbstständige Existenz mehrerer solcher Säuren; ziemlich wahrscheinlich jener mit 12, 16, 20,  $24\text{WO}_3$  für  $1\text{P}_2\text{O}_5$ .

Die Phosphorwolframsäuren sind in saurer Lsg. beständig,  $\text{H}_2\text{S}$  wirkt kaum, Zn nur wenig ein.  $\text{HgNO}_3$  gibt gelbe, in  $\text{H}_2\text{O}$  fast ganz unlösl. Niederschläge. Durch Kochen mit Alkalien werden sie in Phosphat und Wolframat gespalten. Sie schmecken meist bitter und geben sehr wölsl. Fällungen mit Alkaloiden, Harnstoff, Albumin etc. (Scheibler, Gibbs).



**Phosphorduodeciwolframsäure**  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 + 40, 48,5, 53, 59, 61\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} + x\text{H}_2\text{O}$ . Man verdampft ein Gemisch entsprechender Mengen  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und Metawolframsäure (Péchard). — Man kocht 24 Mol.  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  mit 2 Mol.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , säuert mit  $\text{HNO}_3$  an, fällt mit  $\text{HgNO}_3$ , zersetzt das Mercurosalz mit  $\text{HCl}$  und verdunstet im Vakuum (Gibbs, Am. J. 2. 217). — Man suspendirt Baryumwolframat in  $\text{H}_2\text{O}$  und genügender Menge  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , zersetzt mit kleinem Ueberschuss von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , kocht, entfernt  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch eben genug Baryt und verdunstet (Spreng-

ger, J. pr. [2] 22. 418). — Durch genaue Zerlegung des Ba-Salzes (s. d.). Vergl. auch oben Drechsel's Methode, die man aber nach Brandhorst und Kraut (A. 249. 373) besser auf gereinigtes Na-Salz (s. u.) anwendet. — Ueber den  $H_2O$ -Gehalt dieser Säure differiren die Angaben. Gibbs fand  $53H_2O$  und in einer aus  $6K_2O.P_2O_5.18WO_3.26H_2O$  dargestellten 40, nach Umkryst.  $61H_2O$ . Péchard fand 59, Sprenger  $61H_2O$ , Brandhorst und Kraut 53 und in einer durch Umkryst. des Na-Salzes aus  $HNO_3$  erhaltenen Säure  $48,5H_2O$ , letztere Säure war rhomboëdrisch. Kryst. aus syrupöser Lsg. in tesseralen Octaëdern oder Würfeln. Verwittert sehr leicht. Verhalten zu Ae. s. o. Nach Kehrmann und Freinkel (B. 24. 2327, vergl. Kehrmann, Z. anorg. Ch. 1. 428) ist die reine, aus  $HCl$ -haltendem  $H_2O$  umkryst. Säure und ihre Salze nicht gelb, sondern fast farblos, und gibt ebenso wie ihre Salze in saurer Lsg. mit K- oder  $NH_4$ -Salz dichte, feinvulperige Niederschläge, die in  $H_2O$  fast unlösl. sind. Salze dieser Säure entstehen immer, wenn ein beliebiges Wolframat, sei es ein normales, sei es ein Polywolframat in wässriger Lsg. mit  $H_3PO_4$  oder einem Phosphat vermischt und mit  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  im Ueberschusse versetzt wird (Kehrmann, Z. anorg. Ch. 1. 428).

$3K_2O.P_2O_5.24WO_3.11(17)H_2O$  entsteht direkt aus entsprechenden Mengen von  $K_2HPO_4$  und  $Na_2WO_4$  durch Ueberschuss von  $HCl$ ; körnige Kryst.; weniger lösl. in  $H_2O$  als das Na-Salz (Gibbs), in  $H_2O$  bei Gegenwart eines Ueberschusses an  $H_3PW_{12}O_{40}$  fast ganz unlösl. (Kehrmann, Z. anorg. Ch. 1. 430).

$2Na_2O.P_2O_5.24WO_3.27H_2O$ . Man löst 1000 g  $Na_2WO_4.2H_2O$  und 100 g kryst.  $Na_2HPO_4$  in 4 l  $H_2O$ , mischt mit 750 g vierfach verd.  $HCl$  (SG. 1,15), dampft zur Trockne, extrahirt mit 2,5 l eines Gemisches von Alk. und Ae., dest. ab., oxydirt den Rückstand mit ganz wenig  $HNO_3$  und kryst. aus  $H_2O$ . Gelbe Kryst. (SG. 4,722). Eine auf  $20^\circ$  abgekühlte, heiss ges. Lsg. enthält 64,1% Salz. Lösl. in Alk., wlösl. in  $NaCl$ -Lsg. Eine Lsg. mit p% an  $H_2O$ -haltigem Salz hat bei  $20^\circ$  das SG. von  $0,99797 + 0,00844p + 0,0000018p^2 + 0,0000017243p^3$ , ebenso für  $H_2O$ -freies Salz  $= 0,99797 + 0,009148p + 0,00000217p^2 + 0,0000021885p^3$ . Gibt an Ae. freie Säure ab und verwandelt sich in das folgende Salz (Brandhorst und Kraut l. c.; vergl. auch Gibbs, sowie Kehrmann, Z. anorg. Ch. 1. 429).

$3Na_2O.P_2O_5.24WO_3.22H_2O$  (Brandhorst und Kraut).  $xH_2O$  (Kehrmann und Freinkel). Man versetzt eine Lsg. von 24 Mol.  $Na_2WO_4$  und 1 bis 1,5 Mol.  $Na_2HPO_4$  (welche alsbald alkalisch wird) successive unter Rühren mit  $HCl$ , bis sich ein Krystallpulver ausscheidet; durchsichtige, farblose, reguläre Octaëder oder rhomboëdrische Tafeln, lösl. in  $H_2O$ , verwittert leicht (Kehrmann und Freinkel l. c.).

$3(NH_4)_2O.P_2O_5.24WO_3.20H_2O$  variirt etwas in seiner Zusammensetzung, feinkörniger Niederschlag, wlösl. in  $H_2O$  (Gibbs).

$BaO.P_2O_5.24WO_3.60H_2O$  und

$2BaO.P_2O_5.24WO_3.59H_2O$  aus berechneten Mengen Säure und  $BaCO_3$  (Sprenger).

$3BaO.P_2O_5.24WO_3.58H_2O$  aus Säure und so viel — aber nicht mehr —  $BaCO_3$ , wie sich darin löst; reguläre Octaëder, lösl. (Sprenger). Ein gleiches Salz mit  $46H_2O$  erhielt Gibbs aus mehreren Natriumphosphorwolframatn durch  $BaCl_2$  in salzsaurer Lsg. ebenfalls in

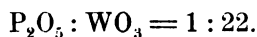
Octaëdern. Ein gleiches Salz (mit nicht bestimmtem  $\text{H}_2\text{O}$ ) erhielten Kehrman und Freinkel aus ges. Lsg. des Na-Salzes durch ges. Lsg. von  $\text{BaCl}_2$  in regulären, verwitternden Octaëdern.

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{BaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 \cdot 46\text{H}_2\text{O}$  aus saurem Na-Salz und  $\text{BaCO}_3$  (Brandhorst und Kraut).

$3\text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 \cdot 58\text{H}_2\text{O}$ , grüne, reguläre Kryst. (Sprenger).

$\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 \cdot 60\text{H}_2\text{O}$  und

$3\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 \cdot 58\text{H}_2\text{O}$  (Sprenger).



Salze dieser Reihe entstehen aus Salzen der Reihe 1:24 durch Karbonate neben etwas Wolframat. Sie entsprechen einer Säure  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{WO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , doch werden aus ihnen durch  $\text{HCl}$  Salze der (1:24)-Säure regeneriert (Kehrman und Freinkel l. c. und Kehrman, Z. anorg. Ch. 1. 435).

$2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{WO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  aus dem (1:18)-Salz (Gibbs).

$7\text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , grosse Quadratoctaëder, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Kehrman und Freinkel).

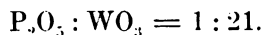
$3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{WO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$  entsteht manchmal neben dem (1:24)-Salz als wösl., kryst. Fällung (Gibbs).

$4\text{BaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{WO}_3 \cdot 41\text{H}_2\text{O}$ , Kryställchen (Gibbs).

$7\text{BaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{WO}_3 \cdot 59,5\text{H}_2\text{O}$  (Sprenger l. c.),  $53\text{H}_2\text{O}$  (Kehrman und Freinkel und Kehrman, Z. anorg. Ch. 1. 435).

$x(\text{Ba} + [\text{NH}_4])\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{WO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  (Kehrman und Freinkel).

$3\text{BaO} \cdot 4\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{WO}_3 + x\text{H}_2\text{O}$ , hellgelbe, wösl. Kryst. (Kehrman, Z. anorg. Ch. 1. 435).

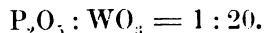


$3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 21\text{WO}_3 + x\text{H}_2\text{O}$ . (Kehrman und Freinkel, B. 24. 2326; 25. 1966; Kehrman l. c.; Freinkel, Dissert., Basel 1892).

$3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 21\text{WO}_3 + x\text{H}_2\text{O}$ .

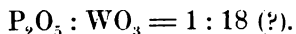
$3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 21\text{WO}_3 + x\text{H}_2\text{O}$ .

$3\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 21\text{WO}_3 + x\text{H}_2\text{O}$ .



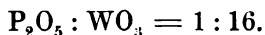
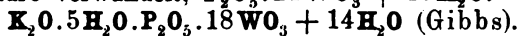
$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 20\text{WO}_3 + 62\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus entsprechenden Mengen  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und Metawolframsäure durch Abdampfen; Reguläroctaëder, leicht verwitternd (Pécharde). Durch Umkryst. aus  $\text{H}_2\text{O}$  wurde eine gleiche Säure mit  $50\text{H}_2\text{O}$  in Rhomboëdern erhalten.

$6\text{BaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 20\text{WO}_3 + 48\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Mischen von  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  nach 24:2, 18:2 oder 12:2 Mol., Ansäuern und Versetzen mit  $\text{BaCl}_2$ ; schöne, farblose Kryst., lösl. (Gibbs).



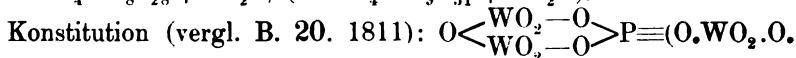
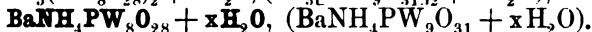
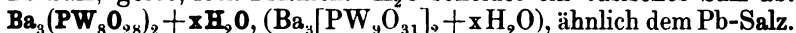
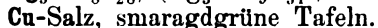
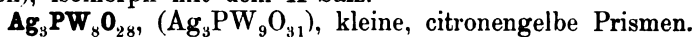
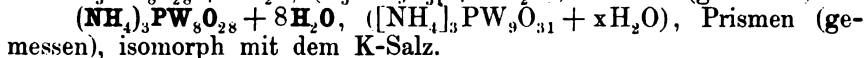
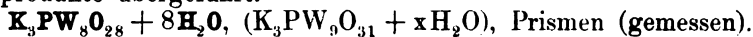
$6\text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{WO}_3 + 23\text{H}_2\text{O}$  ( $30\text{H}_2\text{O}$ ) entsteht aus kochenden Lsgn. von 20 Mol.  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  und  $2\text{Na}_2\text{HPO}_4$  durch Essigsäure und Alk. und

Umsetzung des ausgeschiedenen Salzes mit K-Salz. Gibt, durch Hg-Salz in Säure verwandelt,  $P_2O_5 \cdot 24WO_3 + 40H_2O$ .



$P_2O_5 \cdot 16WO_3 + 69H_2O$  entsteht aus entsprechenden Mengen von  $H_3PO_4$  und Metawolframsäure; farblose Octaëder (Péchar). Kehrman (B. 20. 1805 und A. 245. 45) erhielt durch Kochen einer kaltges. Lsg. von 1 Mol.  $Na_2WO_4$  mit mehr als 4 Mol.  $H_3PO_4$  ein Gemenge von drei Na-Salzen, die durch Sättigen der Lsg. mit KCl in K-Salze umgewandelt und völlig ausgeschieden werden. Durch Umkrystallisationen erhielt er als Hauptprodukt das  $\alpha$ -Anhydrophosphorwolframat, die anderen beiden K-Salze nur in geringen Mengen. Salze der gleichen Säure entstehen nach Kehrman aus Wolframat und allen anderen Phosphorwolframat, wenn sie mit überschüssiger  $H_3PO_4$  bei Gegenwart eines Alkalisalzes gekocht werden.

$\alpha$ -Anhydrophosphorluteowolframsäure  $H_3PW_8O_{28} + 16H_2O$ , in einer neuen Abhandlung (Z. anorg. Ch. 1. 431) als Phosphorluteowolframsäure  $H_3PW_9O_{31} + 9H_2O$  beschrieben, entsteht durch  $H_2SiF_6$  aus dem K-Salz oder durch HCl aus dem Ag-Salz, endlich durch Abdampfen einer Lsg. der folgenden Säure. Eine siedende konz. Lsg. von 100 g  $Na_2WO_4$  wird nach Zusatz von 50 g syrupdicker Phosphorsäure und 50 ccm  $H_2O$  unter zeitweiligem Ersatze des verdampfenden  $H_2O$  bis zur stärksten Intensität der rasch eintretenden Gelbfärbung gekocht, dann werden 20 ccm starke  $HNO_3$  zugetropft und gepulvertes  $NH_4Cl$  unter Umschwenken eingetragen, bis die Flüss. über dem gelben kryst. Niederschlag farblos ist. Der Niederschlag wird zweimal aus konz. kalter wässriger Lsg. durch  $NH_4Cl$  umgefällt und schliesslich aus wenig lauwarmem  $H_2O$  umkryst. Das so erhaltene  $NH_4$ -Salz wird durch Kochen und Abdampfen mit Königswasser in die freie Säure übergeführt, welche aus konz. lauer Lsg. kryst. (Kehrman, Z. anorg. Ch. 1. 432). Hellcitronengelbe, sechsseitige Tafeln, verwittert nicht, schmilzt bei Handwärme, und löst sich in weniger als  $\frac{1}{8}$  Thl.  $H_2O$ . Die nachstehenden Salze entsprechen nach Kehrman (Z. anorg. Ch. 1. 431) der allgemeinen Formel  $M_3PW_9O_{31} + aq$ . Weder die Salze noch die Säure werden durch überschüssige starke Säure zersetzt, wohl aber durch selbst den geringsten Ueberschuss starker Basen in noch unbekannte Spaltprodukte übergeführt.



$WO_2.O.H)_3$  (?) als Anhydrid (?) einer früher von Kehrman als

**Phosphorluteowolframsäure** bezeichneten Säure. Zu ihrer Darstellung löst man  $K_3PW_8O_{28}$  in  $H_2O$ , versetzt vorsichtig mit  $KHCO_3$  fällt mit  $AgNO_3$  und zersetzt das Ag-Salz mit  $HCl$ . Die Lsg. der Säure ist farblos und wird schon beim Stehen, rascher beim Erwärmen gelb (Anhydrosäure s. o.).

$Ag_5PW_8O_{28} + xH_2O(?)$ , feinpulveriger Niederschlag.

Gibbs hat durch Kochen von Natriumparawolframat mit  $H_3PO_4$  und Zufügen von  $KBr$  oder  $NH_4Cl$  folgende Salze erhalten:

$4K_2O \cdot 2H_2O \cdot P_2O_5 \cdot 16WO_3 + 19H_2O$ , Nadeln.

$6(NH_4)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 16WO_3 + 2H_2O$ , flache Prismen.

$CaO \cdot 5H_2O \cdot P_2O_5 \cdot 16WO_3 + 3H_2O$ .

$P_2O_5 : WO_3 = 1 : 12$  (Péchar, C. r. 110. 754).

$P_2O_5 \cdot 12WO_3 + 42H_2O$  entsteht aus entsprechenden Mengen von  $H_3PO_4$  und Metawolframsäure, auch bei Ueberschuss von  $H_3PO_4$ ; trikline glänzende Prismen, nicht verwitternd, lösl. in  $H_2O$  und Alk. Säure zersetzen sie erst in der Wärme unter Abscheidung von  $WO_3 \cdot H_2C$ . Alkalien im Ueberschuss zersetzen sie in Phosphat und Wolframat. Die Salze werden durch Neutralisation mit Oxyd oder Karbonat, oder auch aus Phosphaten und Wolframsäure erhalten.

$K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 12WO_3 + 9H_2O$ , amorph, unlösl. in kaltem  $H_2O$ , wlös. in heissem.

$2Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 12WO_3 + 18H_2O$ , Kryst., isomorph der Säure, unlös. in Alk.

$Li_2O \cdot P_2O_5 \cdot 12WO_3 + 12H_2O$ , rhombische Kryst.

$2(NH_4)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 12WO_3 + 5H_2O$ , unlösl. in  $H_2O$ .

Cs- und Rb-Salz sind unlösl. Niederschläge.

$2CaO \cdot P_2O_5 \cdot 12WO_3 + 19H_2O$ , leicht verwitternde Kryst.

$2SrO \cdot P_2O_5 \cdot 12WO_3 + 17H_2O$  wie das Ba-Salz.

$2BaO \cdot P_2O_5 \cdot 12WO_3 + 15H_2O$ , schöne Rhomboëder, lösl. in  $H_2C$

$2MgO \cdot P_2O_5 \cdot 12WO_3 + 10H_2O$ , rhombische Kryst.

$2ZnO \cdot P_2O_5 \cdot 12WO_3 + 7H_2O$ , Kryställchen.

$2WO \cdot P_2O_5 \cdot 12WO_3 + 13H_2O$ , rhombische Kryst., lösl. in  $H_2O$ .

$2PbO \cdot P_2O_5 \cdot 12WO_3 + 6H_2O$ , Nadelchen, unlösl. in kaltem  $H_2C$

$Tl_2O \cdot P_2O_5 \cdot 12WO_3 + 4H_2O$ .

$2CuO \cdot P_2O_5 \cdot 12WO_3 + 11H_2O$ , grosse, blaue, leicht verwitternde Kryst.

$Ag_2 \cdot P_2O_5 \cdot 12WO_3 + 8H_2O$ , weisser Niederschlag.

**Mercurosalz**, gelblicher Niederschlag, leicht filtrirbar, unlösl. in  $H_2O$  (diente zur Analyse).

$P_2O_5 : WO_3 = 1 : 7 (?)$ .

$5Na_2O \cdot 2P_2O_5 \cdot 14WO_3 + 42H_2O$  entsteht durch Kochen von Natriumparawolframat mit weniger als der Hälfte seines Gewichtes syrupöse  $H_3PO_4$  und Stehen der verd. Lsg.; Prismen (Gibbs).

$3Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 7WO_3 + xH_2O$  (Kehrmann, Z. anorg. Ch. 1. 437) scheidet sich bei monatelangem Stehen einer in der Kälte mit  $H_3PO_4$  bis eben zur sauren Reaktion versetzten gesättigten Lsg. von  $Na_2WO_4$  in durchsichtigen rhombischen Prismen. Liefert mit  $NH_4Cl$  gefällt da

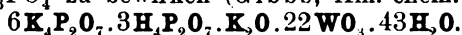
**Ammoniumsalz**, unlösl., stark lichtbrechende, würfelförmige Kryst.

**Baryumsalz**, im Ueberschusse von  $\text{BaCl}_2$  unlösl. Niederschlag.

**Calcium-Alkalidoppelsalz** fällt krystallinisch durch  $\text{CaCl}_2$  aus einer Lsg. eines der Alkalisalze.

**Silbersalz**, voluminöser weisser, fast unlösl. Niederschlag. In überschüssiger Lsg. eines der Alkalisalze zu Doppelsalzen lösl.

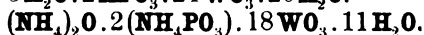
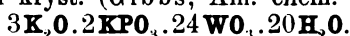
**Pyrophosphorwolframate** entstehen durch Kochen von  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  mit Wolframsäure, die  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  geht als solche in die Verbindungen ein, die zur Analyse deshalb mit  $\text{HCl}$  erh. werden müssen, um Umwandlung in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zu bewirken (Gibbs, Am. chem. J. 7. 392).



$9\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 22\text{WO}_3 \cdot 49\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Kochen von Natrium-parawolframat und Pyrophosphat und Zusatz von  $\text{KBr}$  und Essigsäure. weiss, feinkörnig.

$3\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 22\text{WO}_3 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$  entsteht ähnlich wie das vorige durch Zusatz von konz.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg; weiss, kryst.

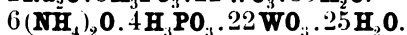
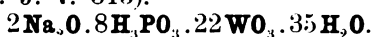
**Monometaphosphorwolframate** entstehen durch Kochen von Wolframat mit käuflicher, glasiger Phosphorsäure ( $\text{NaPO}_3 + \text{HPO}_3$ ), sind selten kryst. (Gibbs, Am. chem. J. 7. 392).



**Orthometaphosphorwolframate.**  $2\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{NaPO}_3 \cdot 6\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 22\text{WO}_3 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$  entstehen durch Kochen von  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{NaPO}_4$  und Zusatz von  $\text{KBr}$ ; weiss, gelatinös (Gibbs, Am. chem. J. 7. 392).

**Phosphorosophosphorwolframat**  $5\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_3\text{PO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  aus Natriumwolframat durch ein Gemisch von  $\text{H}_3\text{PO}_3$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und Ausfällen mit  $\text{KBr}$  (Gibbs, Am. chem. J. 7. 313).

**Phosphorosowolframate.**  $5\text{K}_2\text{O} \cdot 16\text{H}_3\text{PO}_3 \cdot 32\text{WO}_3 \cdot 46\text{H}_2\text{O}$  entstehen aus  $\text{H}_3\text{PO}_3$  und  $\text{HCl}$  ( $\text{PCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ) und Kaliumwolframat (Gibbs, Am. chem. J. 7. 313).

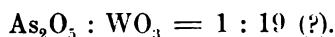


**Phosphorhypophosphorwolframat**  $9\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_3\text{PO}_2 \cdot 4\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 26\text{WO}_3 \cdot 43\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Kochen von  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{NO}_3$  mit Ueberschuss an  $\text{H}_3\text{PO}_2$  und Ausfällen mit  $\text{KBr}$  (Gibbs, Am. chem. J. 7. 313).

**Hypophosphorosowolframat**  $4\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_3\text{PO}_2 \cdot 18\text{WO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $= 2[2\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_3\text{PO}_2 \cdot 6\text{WO}_3] + \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_3\text{PO}_2 \cdot 6\text{WO}_3 \pm 5\text{H}_2\text{O}$ ?) ähnlich wie obiges Salz; weisser, kryst. Niederschlag (Gibbs, Am. chem. J. 5. 361).

## Wolfram und Arsen.

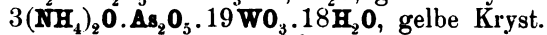
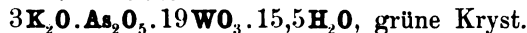
### Arseniwolframsäuren.



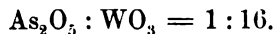
Fremery (B. 17. 296) erhielt durch Zerlegung von in Arsen-säurelsg. suspendirtem  $\text{BaWO}_4$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Digestion, Verdunsten und vielfaches Umkryst. eine in goldgelben, sechsseitigen Tafeln kryst. Säure, deren ges. Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  das SG. 3,279 zeigte. Die Säure wird



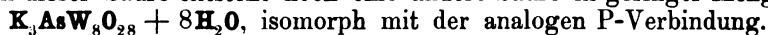
schon durch Karbonate zerlegt und gibt durch Digestion mit den entsprechenden Nitraten:



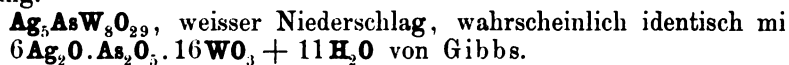
Nach Kehrman (A. 245. 45) erhält man nach Fremery's Verfahren ein Gemisch, hauptsächlich die folgende Säure enthaltend.



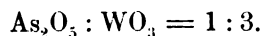
$\alpha$ -Anhydroarseniwolframsäure  $\text{H}_3\text{AsW}_8\text{O}_{28} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  wird aus dem  $\text{NH}_4$  Salz durch Königswasser erhalten;  $\text{H}_2\text{S}$  fällt aus saurer Lsg. kein Arsensulfid. Auch wie die analoge P-Verbindung darzustellen (vergl. S. 652) Neben dieser Säure entsteht noch eine andere Säure in geringer Menge



$\alpha$ -Arseniwolframsäure  $\text{H}_3\text{AsW}_8\text{O}_{29} + x\text{H}_2\text{O}$ , ganz analog der P-Verbindung.

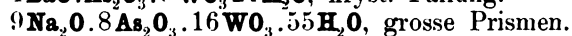
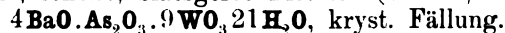


$3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{WO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  wurden von Gibbs durch Abdampfen von Parawolframat mit Arseniaten als weisse Niederschläge erhalten



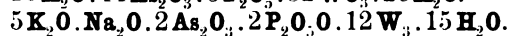
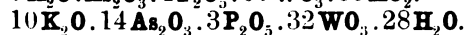
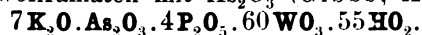
$3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{WO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  entsteht nach Lefort (C. r. 92. 1461) durch Vermischen sehr konz., kalter Lsgn. von 1 Thl.  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  und 4 Thln.  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  als weisser, halbfester, sehr lösl. Niederschlag.

**Arsenosowolframate.**  $7(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{WO}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  entstehen durch Kochen von Natriumparawolframat mit  $\text{As}_2\text{O}_5$  und Versetzen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , schöne, blassgelbe Prismen (Gibbs, Am. chem. J. 7. 313).

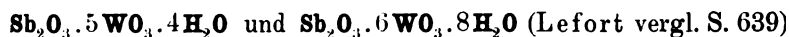


**Arsenosoarseniwolframat**  $10\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 21\text{WO}_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ , weisser kryst. Niederschlag (Gibbs, Am. chem. J. 7. 313).

**Arsenosophosphorwolframate** entstehen durch Kochen von Phosphorwolframat mit  $\text{As}_2\text{O}_5$  (Gibbs, Am. chem. J. 7. 313).



## Wolfram und Antimon.



**Baryumantimonosowolframat**  $4\text{BaO} \cdot 6\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{WO}_3 \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ . Man kocht  $\text{SbOCl}$  mit Natriummetawolframat und fällt mit  $\text{BaCl}_2$ ; blass

gelber, kryst. Niederschlag, schmilzt beim Erhitzen unter  $\text{H}_2\text{O}$  zu einem Oel (Gibbs, Am. chem. J. 7. 313).

**Kaliumantimoniwolframat**  $6\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Kochen von saurem Kaliumantimoniat und Kaliumparawolframat; farblose, körnige Kryst. (Gibbs, Am. chem. J. 7. 392).

## Wolfram und Kohlenstoff.

**$\text{K}_2\text{W}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_{12} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{K}_4\text{W}_{10}\text{Fe}_3(\text{CN})_{12} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ .** Wyruboff (A. ch. [5] 8. 444), vergl. Atterberg (Bl. 24. 355), welcher aus Kaliumwolframat und Ferrocyanat durch  $\text{HCl}$  einen gelatinösen Niederschlag mit  $\text{K}:\text{W}:\text{Fe}$  wie 3:3:2 erhielt.

## Wolfram und Silicium.

**Wolframsäure und Kieselsäure.** Von Marignac (A. ch. [4] 3. 5) sind drei komplexe Kieselwolframsäuren dargestellt worden. Das  $\text{NH}_4$ -Salz der Silicodeciwolframsäure (mit  $\text{SiO}_2:\text{WO}_3 = 1:10$ ) entsteht durch Kochen von Ammoniumwolframat mit gallertiger  $\text{SiO}_2$ . Durch längeres Kochen wird  $\text{SiO}_2$  abgeschieden und ein Salz der Silicoduodeciwolframsäure oder Kieselwolframsäure bleibt in Lsg. Eine gleich zusammengesetzte, aber doch verschiedene Säure entsteht ähnlich durch Abdampfen der freien Silicodeciwolframsäure, ebenfalls unter Abscheidung von  $\text{SiO}_2$ , sie wurde Wolframkieselsäure benannt. Alle drei Säuren scheinen vierbasisch zu sein. Kieselwolframsäure gibt beim Kochen mit überschüssigem  $\text{NH}_3$  wieder Silicodeciwolframat neben Wolframat. Nach Graham verhindert kolloide Wolframsäure das Pectisiren der kolloiden  $\text{SiO}_2$ .

**Kieselwolframsäure,** Silicoduodeciwolframsäure  $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 22$  und  $29\text{H}_2\text{O}$ . Man zersetzt das Mercurosalz mit genügender Menge  $\text{HCl}$ , entfernt Spuren von  $\text{Hg}$  durch kurzes Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  und lässt freiwillig verdunsten. Es kryst. grosse, farblose oder gelbliche Tetragonaloctaëder (gemessen) mit  $29\text{H}_2\text{O}$ . Diese verwitern leicht, schmelzen bei  $36^\circ$  im Krystallwasser, doch ist erst bei  $53^\circ$  alles geschmolzen. Durch langsames Abkühlen der geschmolzenen Säure erhält man hexagonal-rhombische (gemessen) Kryst. mit  $22\text{H}_2\text{O}$ . Nach Drechsel (B. 20. 1453) lässt sich Kieselwolframsäure sehr einfach wie folgt darstellen. Man löst reinstes Kieselnatriumwolframat in wenig kochendem  $\text{H}_2\text{O}$ , neutralisirt mit  $\text{HNO}_3$ , lässt erkalten, die abgeschiedenen Kryst. werden mit gallertiger  $\text{SiO}_2$  gekocht, bis  $\text{HCl}$  nicht mehr fällt, eingedampft und mit grossem Ueberschuss von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) versetzt. Hierauf versetzt man mit Ae., schüttelt (vorsichtig da starke Erwärmung eintritt), sammelt die unterste ölige Schicht, verjagt den Ae. auf dem Wasserbad und lässt in halbkugeligen Schalen kryst. Die Säure mit  $29\text{H}_2\text{O}$  verwitert an der Luft, verliert bei  $100^\circ$  25 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , zwischen  $150$  und  $220^\circ$  noch 6  $\text{H}_2\text{O}$ , bei  $350^\circ$  alles. Der Rückstand ist in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. und gibt

wieder Kryst., ist aber unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , wenn er über  $350^\circ$  erhitzt wurde. Lösl. in 0,104  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $18^\circ$ , die Lsg. hat SG. 2,843. Sehr lösl. in Alk. Diese Lsg. ist mischbar mit gleichem Vol. Ae., ein Ueberschuss von Ae. schwimmt aber, nur Spuren von Säure aufnehmend, auf der konz. Lsg. Die hexagonale Säure zerfließt mit 13 Thln. Ae., mischt sich noch mit 33 bis 38 Thln. Ae., aber nicht mit mehr. Eine bei  $110^\circ$  getrocknete Säure gibt eine milchige Lsg. mit Ae. (vergl. auch Drechsel l. c.).

**Salze der Kieselwolframsäure** können direkt durch Kochen der sauren Alkaliwolframate mit gallertiger  $\text{SiO}_2$  dargestellt werden, sie sind beständig gegen Säuren, werden von Alkalien zersetzt.

$4\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ . Man kocht  $\text{SiO}_2$ -Gallerte mit  $\text{H}_2\text{O}$  und trägt in Antheilen Kaliumwolframat ein, indem man durch zeitweiligen Zusatz einiger Tropfen  $\text{HCl}$  die Flüss. neutralisirt, und lässt erkalten. Krystallkrusten, verliert  $4\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$ , löst sich in 10 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $18^\circ$  oder in 3 Thln. siedendem, entwickelt beim Schmelzen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  9 Mol.  $\text{CO}_2$ .

$2\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  aus obigem durch  $\text{HCl}$ . Hexagonale Prismen (gemessen), entwickelt beim Schmelzen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  11 Mol.  $\text{CO}_2$ .

$3\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 2(\text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3) \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ , monokline Prismen (gemessen).

$4\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 11\text{WO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  und  $2\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 11\text{WO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Gemische von Silicodeci- und duodeciwolframat (?); Nadeln und glänzende trikline Kryst. (gemessen).

$4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , leicht aus Wolframat zu erhalten, kryst. in feinen Nadeln aus syrupöser Lsg., lösl. in 0,21 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $19^\circ$  zu einer Lsg. von SG. 3,05.

$2\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , luftbeständige, trikline Kryst. (gemessen).

$2\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , leicht verwitternde Prismen, triklin (gemessen). Beide Salze aus neutralem Salz und  $\text{HCl}$ .

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , aus neutralem Salz und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; trikline Kryst., wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt.

$4\text{NaNO}_3 + 3(2\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O})$ , aus neutralem Salz und  $\text{HNO}_3$  neben saurem Na-Salz; triklin (gemessen).

$[4\text{Rb}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3]$ , sehr wösl. und  $4\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3$  bei  $20^\circ$  in 20000 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., vergl. Godeffroy (B. 9. 1363)].

$4(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ , Warzen.

$2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Warzen, weniger lösl. als das neutrale Salz.

$2\text{CaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ , aus  $\text{CaCO}_3$  und Säure; klare, glänzende rhombische Kryst., regulären Octaëdern sehr ähnlich (gemessen), verliert  $16\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$ , sehr lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ .

$2\text{BaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , lange, diamantglänzende, luftbeständige Prismen, monoklin (gemessen).

$2\text{BaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ , isomorph der rhomboëdrischen Säure (gemessen), verliert  $16\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$ .

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ , Kryställchen, dissociirt mit  $\text{H}_2\text{O}$ .

$2\text{MgO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ , klare, luftbeständige, trikline Kryst. (gemessen).

$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 3(\text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3) \cdot 87\text{H}_2\text{O}$ , aus Säure und gallertigem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder mit  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ; Reguläroctaëder, verliert  $66\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$ .

$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 3(\text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3) \cdot 75\text{H}_2\text{O}$  aus obigem durch  $\text{NH}_3$  und Erwärmen; Octaëder, verliert  $66\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$ .

$4\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3$ , Niederschlag.

$2\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , wösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ ; krystallinisch.

**Wolframkieselsäure**  $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Abdampfen einer Lsg. von Silicodewolframsäure zur Trockne, Aufnehmen mit  $\text{H}_2\text{O}$ , Entfernung abgeschiedener  $\text{SiO}_2$  und Abdampfen zum Syrup in kurzen Prismen, triklin (gemessen). Schmilzt unter  $100^\circ$  und erstarrt wieder nach Verlust von  $16\text{H}_2\text{O}$ . Zerfällt bei  $200^\circ$  plötzlich zu feinem Pulver, das nur mehr  $2\text{H}_2\text{O}$  enthält und unter Erwärmung in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. ist. Gibt auch nach Erhitzen auf  $300^\circ$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  wieder Kryst. Sehr lösl. in Alk., in Ae. ähnlich der Kiesewolframsäure.

**Salze der Wolframkieselsäure** werden durch Auflösen von Karbonaten in der freien Säure erhalten. Sie sind meist leichter lösl. und schwieriger krystallisierbar als die Salze der Kiesewolframsäure.

$4\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ , rhombische Prismen, verliert  $15\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$ .

$2\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 10\text{WO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , dimorph, dicke Prismen oder perlgänzende, sechseckige Blätter, beide gemessen, sehr lösl. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$ , weniger, doch leichter als die Kiesewolframate in kaltem.

**Na-Salz** mit  $4\text{Na}_2\text{O}$  konnte nicht kryst. erhalten werden.

$2\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , hexagonalrhomboëdrisch, gemessen. Eine Lsg. von 16 g kryst. Wolframkieselsäure und 1 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gibt auf 18,8 g konz. noch keine Kryst., wohl aber, wenn auf 17,5 gr konz. Macht aus schmelzendem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  11 Mol.  $\text{CO}_2$  frei.

$2\text{CaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ .

$5\text{CaO} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 2(\text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3) \cdot 47\text{H}_2\text{O}$ , triklin.

$4\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ , ölige Schicht oder klebrige Masse, fast unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ .

$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 3(\text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3) \cdot 75\text{H}_2\text{O}$ , triklin.

**Silicodewolframsäure**,  $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 10\text{WO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Man kocht saures Ammoniumwolframat mit gallertiger  $\text{SiO}_2$ , filtriert, dampft ein und ersetzt etwa verdampftes  $\text{NH}_3$ . Das beim Erkalten abgeschiedene  $\text{NH}_4$ -Salz wird mit überschüssigem  $\text{AgNO}_3$  gefällt, der Niederschlag mit  $\text{AgNO}_3$ -haltendem  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, mit nicht überschüssiger  $\text{HCl}$  zerlegt und im Vakuum eingedunstet. Klares, schwach gelbliches Glas, nicht immer klar lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , verliert  $3\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$ . Scheidet beim Kochen meistens  $\text{SiO}_2$  ab, das Filtr. enthält dann Wolframkieselsäure. Verhält sich gegen Alk. und Ae. ähnlich wie Kiesewolframsäure.

**Salze der Silicodewolframsäure.** Durch Absättigen der Säure mit Karbonaten und Eindunsten erhält man häufig etwas kiesewolframsaures und wolframkieselsaures Salz und meistens nicht krystallisierbare Massen. Nur das  $\text{NH}_4$ -Salz ist ganz rein dargestellt worden. Salze von Ba, Ca, Mg, Al,  $\text{Hg}_2$ , Pb können als Fällungen erhalten werden.

$2\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 10\text{WO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , Blättchen, verliert  $7\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$ , macht aus schmelzendem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  9 Mol.  $\text{CO}_2$  frei.

$4\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 10\text{WO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ , Warzen.

$3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 10 \text{WO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ , Prismen (gemessen).

$4(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 10 \text{WO}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ . Darstellung s. o.; lösl. in 4,5 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $18^\circ$ , viel leichter in heissem. Die Lsg. reagiert neutral und scheidet beim Kochen  $\text{SiO}_2$ , dann Kieselwolframat ab.

$4 \text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 10 \text{WO}_3 \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$ , klebrige Fällung.

$4 \text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 10 \text{WO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , gelblichweisse Fällung, kaum merklich lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ .

## Wolfram und Zinn.

**Stanniwolframat**  $\text{SnWO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$ , aus  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{K}_2\text{WO}_4$ ; gelber Niederschlag, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. in Oxalsäure und  $\text{KOH}$ . Gibt mit  $\text{HCl}$  blaues Oxyd (Anthon, J. pr. 9. 341).

$9 \text{SnO}_2 \cdot 13 \text{WO}_3$  (?) (Lotz, A. 91. 49).

**Stanniphosphowolframate** (Gibbs, Am. J. 7. 392).  $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{SnO}_2 \cdot 22 \text{WO}_3 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$ , aus Ammoniumzinnchlorid und  $2 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24 \text{WO}_3 \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$ ; weisser, kryst. Niederschlag.

## Wolfram und Kalium.

**Kaliumwolframbronze**  $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ , scheint die einzige K-Bronze zu sein. Wurde von Laurent (A. ch. [2] 67. 219) zuerst erhalten und analog der Na-Bronze als  $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_9$  aufgefasst. Zettnow (P. A. 130. 262) erhielt durch Elektrolyse von  $\text{K}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$  eine Bronze  $\text{K}_2\text{W}_5\text{O}_{12}$ , wohl  $\text{WO}_2$  haltend (Knorre, J. pr. [2] 27. 63). Vergl. bei Natriumwolframbronzen.

Zur Darstellung schmilzt man 1 Mol.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  mit 3 bis 4 Mol.  $\text{WO}_3$  und reduziert durch H oder Leuchtgas; bei  $\text{WO}_3$ -reicheren Schmelzen entsteht  $\text{K}_2\text{W}_8\text{O}_{25}$ . Man schmilzt  $\text{K}_2\text{WO}_4$  mit  $\text{WO}_3$  und fügt Sn hinzu, oder man elektrolysiert im Platintiegel mit diesem als + und einem Draht als – Elektrode bei Anwendung eines Stroms von 100 ccm  $\text{H}_2 + \text{O}$  in 14 Min. Rötlichviolette Prismen (blaues Pulver, das mit  $\text{H}_2\text{O}$  angerührt grünliches Licht durchlässt), wenn durch H erhalten nur mikrokryst., SG. 7,095 (durch H), 7,135 (durch Elektrolyse).

**Kaliumwolframate**. [ $\text{K}:\text{W} = 2:8$ .]  $\text{K}_2\text{W}_8\text{O}_{25}$  (Knorre, J. pr. [2] 27. 91) entsteht bei der Elektrolyse einer Schmelze von  $\text{K}_2\text{O}:3 \text{WO}_3$  oder von  $2 \text{K}_2\text{O}:7 \text{WO}_3$ ; durch mehrmalige Behandlung mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und Säure zu reinigen. Auch durch Schmelzen der Bronze  $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$  mit dem Gemisch  $\text{K}_2\text{O}:7 \text{WO}_3$ . Hexagonale Säulen, wohl nur durch partielle Reduktion dunkelblau.

[2:6.]  $\text{K}_2\text{W}_6\text{O}_{19} + x \text{H}_2\text{O}$  (?) entsteht durch Kochen von  $\text{K}_2\text{WO}_4$  mit  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; unlösl. weisses Salz (Marignac).

[2:4.] **Kaliummetawolframat**  $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{13} + 8 \text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Kochen von  $\text{K}_6\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; Octaëder (regulär?), verwittert sehr leicht. Löslichkeit ähnlich jener des Na-Salzes (Scheibler, J. pr. 83. 303). Eine wässrige Lsg. lässt auf Zusatz von Alk. und Erwärmen das folgende Salz auskryst.

$\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{13} + 5\text{H}_2\text{O}$ , dünne Prismen, gemessen (Marignac).

$\text{K}_2\text{W}_5\text{O}_{17} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Lefort).

[2:3.]  $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Lefort, vergl. Seite 639).

[2:2,8.]  $\text{K}_{10}\text{W}_{14}\text{O}_{47}$  entsteht durch Schmelzen von Kaliumparawolframat und wird durch Behandlung mit  $\text{H}_2\text{O}$  von  $\text{K}_2\text{WO}_4$  getrennt; sehr wösl. in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , beim Kochen leichter unter Zersetzung (?), unlösl. in Alk. (Knorre, J. pr. [2] 27. 91).

[2:2,5.]  $\text{K}_8\text{W}_{10}\text{O}_{34} + 9\text{H}_2\text{O}$  (Gibbs, J. 1880. 342).

[2:2,4 oder 2,33.] **Gewässertes Kaliumparawolframat**  $\text{K}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} + 11\text{H}_2\text{O}$  (Marignac, Laurent) mit 13,64  $\text{K}_2\text{O}$ , 80,62  $\text{WO}_3$  und 5,73  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{K}_6\text{W}_7\text{O}_{24} + 6\text{H}_2\text{O}$  (Scheibler, Lotz; früher auch  $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [Anthon],  $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [Riche]).

Man schmilzt Wolframit mit 0,66 Thln.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  extrahiert mit kochendem  $\text{H}_2\text{O}$  und sättigt mit  $\text{CO}_2$  (Marignac). — Man sättigt KOH mit  $\text{WO}_3$ -Hydrat und lässt erkalten oder man kocht  $\text{K}_2\text{WO}_4$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  aus (Anthon). Triklin, isomorph mit dem  $\text{NH}_4$ -Salz, gemessen (Marignac, A. ch. [3] 69. 33). Verliert bei  $100^\circ$  etwa 0,25 seines  $\text{H}_2\text{O}$  und hält bei  $200^\circ$  noch etwa 1%  $\text{H}_2\text{O}$  (Knorre l. c., vergl. dagegen Riche). Schmilzt etwas schwieriger als das Na-Salz (Scheibler). Zersetzt sich dabei nach:  $9\text{K}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} = 7\text{K}_{10}\text{W}_{14}\text{O}_{47} + 10\text{K}_2\text{WO}_4$  oder  $9\text{KoW}_7\text{O}_{24} = 4\text{K}_{10}\text{W}_{14}\text{O}_{47} + 7\text{K}_2\text{WO}_4$  (Knorre l. c.); es wird kein Metawolframat gebildet. Löst sich in 46,5 Thln. kaltem und in 15,15 siedendem  $\text{H}_2\text{O}$ . Durch mehrtägiges Schütteln bei  $20^\circ$  ausgeführte Bestimmung gab 1 Salz auf 71  $\text{H}_2\text{O}$ . Durch Kochen vermag man eine Lsg. herzustellen, die bei  $18^\circ$  für 1 Salz nur 5,62  $\text{H}_2\text{O}$  enthält. Vergl. beim Na-Salz.

$\text{K}_6\text{W}_7\text{O}_{24} + 8\text{H}_2\text{O}$ , aus einer Lsg. von  $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  und ziemlich viel  $\text{KNO}_3$  (Zettnow, P. A. 130. 241).

[2:2.]  $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Lefort, vergl. S. 639).

[2:1.] **Normales Wolframat**  $\text{K}_2\text{WO}_4$  mit 28,88  $\text{K}_2\text{O}$  und 71,12  $\text{WO}_3$  entsteht durch Kochen von  $\text{WO}_3$  mit 2KOH oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und Abdampfen oder Erkalten (Marignac, Anthon); ein Na-Gehalt geht in das Salz (Ullik, A. W. 56. [2] 148). Auch durch Schmelzen, dabei zerstäubt die Schmelze beim Erkalten zu Pulver (Ullik, Zettnow l. c). Triklone Nadeln, gemessen. Dekreptirt und schmilzt dann bei Rothglut, zerfließlich (Marignac, A. ch. [3] 69. 18). Dabei wird  $\text{CO}_2$  aufgenommen (Ullik). Kaltes  $\text{H}_2\text{O}$  hinterlässt dann säurereichere Salze, kocht man aber mit  $\text{H}_2\text{O}$ , so wird  $\text{CO}_2$  entwickelt und  $\text{K}_2\text{WO}_4$  regeneriert (Knorre, J. pr. 27. 89).

$\text{K}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  kryst. unter  $+10^\circ$ , grosse Prismen oder Tafeln, gemessen (Marignac). Riche (A. ch. [3] 50. 45) beschrieb ein ganz ähnliches Salz  $\text{K}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , das sich in 1,94 kaltem und in 0,66 siedendem  $\text{H}_2\text{O}$  löste (vergl. dort auch ein  $\text{H}_2\text{O}$ -reicheres Salz).

**Kaliumsulfowolframate.** Berzelius erhielt durch Sättigen einer Lsg. von  $\text{K}_2\text{WO}_4$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  orangegelbe Prismen von  $\text{K}_2\text{WS}_4$  (P. A. 8. 267) und citronengelbe, vierseitige Tafeln von  $\text{K}_2\text{WS}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (Berzelius, Lehrbuch 1835. IV. 144), welche er ursprünglich für ein Doppelsalz von  $\text{K}_2\text{WS}_4$  mit  $\text{K}_2\text{WO}_4$  hielt. Das gelbe Salz erhielt er immer durch Schmelzen von  $\text{K}_2\text{WO}_4$  mit S. Nach Corleis (A. 232. 258) ist es  $\text{K}_2\text{WS}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ .

**Kaliumsulfowolframat**  $\text{K}_2\text{WS}_4$  entsteht aus  $\text{K}_2\text{WO}_4$  und  $\text{H}_2\text{S}$ , besser aus  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  durch Erwärmen mit KSH und eventuellen Zusatz von

Alk. Durch Umkryst. aus konz. KSH-Lsg. ist  $\text{NH}_4$ -Gehalt zu entfernen. Gelbe, prismatische Nadeln, gemessen, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ . Gibt bei anhaltendem Kochen mit KSH Parawolframat, gibt keine Fällung mit  $\text{ZnSO}_4$  (Corleis l. c.), fällt  $\text{MnSO}_4$  (Berzelius, siehe dort auch Verhalten zu anderen Metallsalzen). Alle Sulfowolframate können in sehr verd. Lsg. und bei Gegenwart von  $\text{KHCO}_3$  mit J titriert werden, dabei entsteht Wolframat und S. Mercuronitrat fällt alles W, frei von Alkali (Corleis).

$\text{K}_2\text{WS}_4 + \text{KNO}_3$  entsteht durch Verdunsten einer Lsg. von 2 Thln.  $\text{K}_2\text{WS}_4$  und 1 Thl.  $\text{KNO}_3$ ; grosse, durchsichtige, rubinrothe Kryst., in kaltem und heissem  $\text{H}_2\text{O}$  fast gleich lösl, unlösl. in Alk. Detonirt beim Erhitzen wie Schiesspulver,  $\text{K}_2\text{WS}_4$  und  $\text{WS}_2$  hinterlassend. Wird durch viele Metallsalze, die  $\text{K}_2\text{WS}_4$  fallen, nicht gefällt. Durch verd. Säuren entsteht  $\text{H}_2\text{S}$ , durch konz.  $\text{NO}$  (Berzelius l. c.).

**Kaliumtrisulfowolframat**  $\text{K}_2\text{WS}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ . Man leitet 3 bis 4 Stunden  $\text{H}_2\text{S}$  in eine Lsg. von 10 g  $\text{K}_2\text{WO}_4$  in 10 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  und verdunstet im Vakuum, oder fällt mit Alk. (vergl. auch oben, doch gibt Berzelius an, dass sein Salz durch Alk. nicht gefällt wird). Citronengelbe, dünne, quadratische Tafeln. Gibt mit  $\text{ZnSO}_4$  einen citronengelben Niederschlag (Corleis). Fällt  $\text{MnSO}_4$  (Berzelius).

**Kaliummonosulfowolframat**  $\text{K}_2\text{WSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Man leitet  $\text{H}_2\text{S}$  in eine Lsg. von 10 g  $\text{K}_2\text{WO}_4$  in 5 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  bis zur beginnenden Trübung, filtrirt und versetzt mit 4 bis 5 Vol. Alk. Aus der unteren Schicht scheiden sich beim Stehen Krystallwarzen ab, die mit  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk. und Ae. gewaschen werden; sehr zerfliesslich, wird durch  $\text{HCl}$  gelb gefärbt, dann bläulichweiss gefällt. Gibt mit  $\text{ZnSO}_4$  einen weissen, in  $\text{HCl}$  lösl. Niederschlag (Corleis).

## Wolfram und Natrium.

**Natriumwolframbronzen**  $\text{Na}_x(\text{WO}_3)_y$ . Durch Reduktion von Natriumwolframat auf trockenem Wege durch  $\text{H}$  (Wöhler, P. A. 2. 350),  $\text{Sn}$  (Wright, A. 79. 221), auch beim Ueberleiten von Leuchtgas (Schnitzler, D. 211. 484), durch  $\text{Zn}$  oder  $\text{Fe}$  (Zettnow, P. A. 130. 261) oder durch Elektrolyse (Scheibler, J. pr. 83. 321) werden gut kryst. Körper erhalten, die nach ihrem metallähnlichen Aussehen Wolframbronzen benannt wurden. Nach Philipp (B. 15. 499) geben alle diese Methoden mehrere und die gleichen Produkte, und zwar entstehen im Allgemeinen aus an  $\text{WO}_3$  reicheren Wolframat an  $\text{WO}_3$  reichere Bronzen. Auch lässt sich in fertige Bronzen durch Schmelzen mit  $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$  noch  $\text{WO}_3$  einführen und umgekehrt durch  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  solches entziehen. Bei anhaltendem Schmelzen entsteht aber dann auch W. Reduzirt man mit  $\text{H}$ , so erhält man bei kürzerer Einwirkung resp. niedrigerer T. die an  $\text{WO}_3$  reicheren Bronzen. Die schönsten Kryst. werden durch  $\text{Sn}$ , bessere Ausbeuten durch  $\text{H}$  erhalten. Allen Bronzen gemeinsam ist ihre Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Alkalien. Von  $\text{NaClO}$  werden sie gelöst, mit  $\text{NH}_3$  und  $\text{AgNO}_3$  geben sie  $\text{Ag}$  und  $\text{WO}_3$ , die  $\text{WO}_3$ -reichsten erfordern zu dieser Umsetzung aber höhere T. ( $120^\circ$  im zugeschmolzenen Rohr), auch kochendes  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  wirkt ein (vergl.

Philipp und Schwebel, B. 12. 2234; 115. 500 und Knorre, J. pr. [2] 27. 51). Durch oxydirendes Glühen entsteht — doch nicht leicht — Wolframat (Knorre). Durch (mehrmaliges, Philipp) Erhitzen mit S entsteht eine in Königswasser lösl. S-Verbindung (Wöhler). Durch schmelzenden Baryt erfolgt leicht Zerlegung (Scheibler). Das SG. fand Philipp bei allen mit Sn dargestellten Bronzen zu 7,2 bis 7,3 bei 16 bis 18°.

**Blaue Bronze**  $\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$  ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{W}_4\text{O}_{11}$ ?) (Philipp),  $\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{14}$  (Scheibler). Zur Darstellung schmilzt man im Porzellantiegel  $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$  und elektrolysiert mit 6 ZnPt-Elementen. Die an der Elektrode abgeschiedenen Kryst. werden mit verd. Natronlauge und abwechselnd mit HCl und Natronlauge gewaschen (Scheibler, J. pr. 83. 321; die Angabe, dass die Bronze am + Pol abgeschieden wird, ist durch Knorre, J. pr. [2] 27. 49 widerlegt). Entsteht auch (?) aus schmelzendem Salz und Fe (Zettnow, P. A. 130. 261). Durch Schmelzen von  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  mit mehr als 2 Mol.  $\text{WO}_3$  und Eintragen von Sn, am besten durch Schmelzen von gelber und rother Bronze mit  $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$  bei Luftabschluss (Philipp). Dunkelblaue Würfel oder Platten mit rothem Reflex. Dünne Lamellen, blaues Licht durchlassend. SG. 7,283 bei 17°, leitet vollkommen die Elektrizität und lässt sich galvanisch verkupfern. Wird beim Glühen an der Luft nur oberflächlich oxydirt. Unlös. in Säuren und Alkalien (Scheibler). Prismatische Kryst., häufig mit gelber Bronze (Würfeln) vermengt. Wird durch Kochen mit Natronlauge etwas angegriffen (Philipp).

**Purpurrothe Bronze**  $\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$  ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{W}_2\text{O}_5$ ). Man schmilzt  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde vor dem Gebläse ein Gemisch von 12,6 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 68,9 g  $\text{WO}_3$  ( $\text{Na}_2:5\text{WO}_3$ ) oder von 10,9 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 71,7 g  $\text{WO}_3$  mit 20 g Stanniol und kocht abwechselnd mit  $\text{H}_2\text{O}$ , Natronlauge und HCl aus. Entsteht auch vorübergehend bei der Darstellung von goldgelber Bronze aus  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ , leichter aus  $\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ . Rothe Würfel, das Pulver ist roth, in  $\text{H}_2\text{O}$  suspendirt lässt es grünes Licht durch (Philipp).

**Rothgelbe Bronze**  $\text{Na}_4\text{W}_5\text{O}_{15}$  ( $\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9 + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ ?) (Philipp). (Wurde von Philipp und Schwebel, B. 12. 2234, irrthümlich für  $\text{NaWO}_3$  angesehen.) Man schmilzt 60 bis 80 g eines Gemisches von 2 Mol.  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  und 1 Mol.  $\text{WO}_3$ , trägt 30 g Stanniol ein und unterhält 1 bis 2 Stunden in ruhigem Fluss. Entsteht auch aus  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  und Sn. Würfel von bis zu 0,5 cm Kantenlänge. Häufig und unter nicht genau definirten Umständen vermengt mit goldgelber Bronze, oder oberflächlich goldgelb. Das Pulver ist braungelb und lässt, in  $\text{H}_2\text{O}$  suspendirt, blaues Licht durch.

**Goldgelbe Bronze**  $\text{Na}_3\text{W}_6\text{O}_{18}$  ( $3\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7 + 2\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$ ?). (Philipp nimmt diese Formel auch für Wöhler's und Malagutti's Bronzen, für welche die Formeln  $\text{Na}_3\text{W}_6\text{O}_{18}$  und  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  gegeben wurden.) Man erh.  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  im H-Strom anhaltend auf schwache Rothglut, wiederholt das Erhitzen nach dem Zerreiben und kocht mit  $\text{H}_2\text{O}$ , HCl und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  aus. Scheint noch glatter durch Reduktion von  $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$  zu entstehen (Philipp). Die von Wöhler mit H und die von Wright durch Schmelzen von Natriumparawolframat, Sättigen mit  $\text{WO}_3$  und Eintragen von Sn erhaltene gelbe (manchmal purpurrothe) Bronze leitet die Elektrizität und



hat SG. 6,617. Bleibt im Vakuum geglüht unverändert, in Luft geglüht erfolgt allmähliche Oxydation, in O unter Feuererscheinung. Cl wirkt erst beim Glühen. Unlös. in kochendem Königswasser oder wässerigen Alkalien, wird von HFI angegriffen.

**Kaliumnatriumwolframbronzen.**  $5K_2W_4O_{12} + 2Na_2W_5O_{15}$ , dunkelrothe Kryst., SG. 7,117, und  $3K_2W_4O_{12} + 2Na_2W_3O_9$  (Knorre, J. pr. [2] 27. 66; auch Feit, B. 21. 133).

**Natriumwolframate.** [Na:W=2:8.]  $Na_2W_8O_{25}$  entsteht durch Schmelzen von Natriummetawolframat bei heller Rothglut neben  $Na_2WO_4$ ; glänzende Schüppchen oder Blättchen, wird von Säuren und Alkalien schwer angegriffen (Knorre, J. pr. [2] 27. 82).

$Na_2W_8O_{25} \cdot 12H_2O$  aus Natriummetawolframat und  $HNO_3$  oder HCl durch Verdunsten; luftbeständige, grosse, monokline Kryst., llösl. in  $H_2O$ , umkrystallisirbar, wird durch Säuren nicht gefällt (Ullik, A. W. 56. [2] 157).

[2:5.]  $Na_2W_5O_{16}$  entsteht durch Schmelzen eines Gemisches von  $Na_2WO_4$  mit  $2WO_3$  und wiederholtes Auskochen. Auch aus Parawolframat durch Erhitzen bis eben zum Schmelzen; Schüppchen (Knorre, J. pr. [2] 27. 81).

[2:4.]  $Na_2W_4O_{13}$  entsteht durch Glühen von Parawolframat und Ausziehen mit  $H_2O$ ; ganz unlösl. in  $H_2O$  (Scheibler). Dagegen fand Knorre (J. pr. [2] 27. 78), dass bei der Bereitung je nach der Art der Digestion mit  $H_2O$  verschiedene Mengen erhalten werden.

**Natriummetawolframat**  $Na_2W_4O_{13} + 10H_2O$  entsteht aus obigem durch Erhitzen mit  $H_2O$  auf 110 bis 120°. Man kocht eine Lsg. von Parawolframat mit  $WO_3 \cdot H_2O$  und lässt verdunsten. Vergl. auch bei Parawolframat. Schöne, glänzende, weisse Octaëder (regulär?), verwittert an der Luft, SG. 3,8467 bei 13°, löst sich bei gewöhnlicher T. in 9,35%  $H_2O$ , in der Hitze in jedem Verhältniss. Obige Lsg. hat SG. 3,0192 (Scheibler). Löst sich in 0,19 Thln.  $H_2O$  von 19° (Forcher).

[?] Der beim Kochen von Parawolframat mit  $WO_3 \cdot H_2O$  bleibende weisse, fast unlösl. Rückstand ist nach Zettnow (P. A. 130. 262) vielleicht  $Na_2W_3O_{10} + 3H_2O$ . Marignac fand viel weniger Na und mehr  $H_2O$ .

[2:3.]  $Na_2W_3O_{10} + 4H_2O$  (Lefort, vergl. pag. 639).

[2:2,5.]  $Na_2W_5O_{17} + 11H_2O$  wurde wiederholt, aber nur in geringer Menge neben Parawolframat erhalten; monoklin, gemessen (Marignac, A. ch. [3] 69. 50). Ein gleiches Salz beschreiben Lefort, Forcher und Gibbs (J. 1880. 341), nach welchen es am besten durch längeres Stehen einer mit Essigsäure und Alk. versetzten Lsg. von  $Na_2WO_4$  entsteht und vielleicht  $Na_5H_4W_{10}O_{36} + 21H_2O$  ist. Mit  $H_2S$  gibt es etwas  $WS_3$  und  $Na_{10}W_{12}O_{41} \cdot 28H_2O$  (vergl. auch Schmidt, Am. J. 8. 16, der  $11\frac{1}{2}H_2O$  findet, auch die Formel  $9Na_2O \cdot 22WO_3 \cdot 51H_2O$  für acceptabel hält).

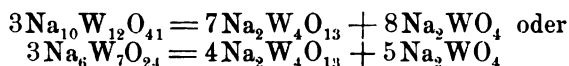
[2:2,4 oder 2:2,33.]  $Na_{10}W_{12}O_{41} + 12H_2O$ , triklin (gemessen) (Marignac).

$Na_{10}W_{12}O_{41} + 25H_2O$  (Marignac) oder  $Na_6W_7O_{24} + 14H_2O$  (Scheibler), wie das vorige durch Umkryst. des gewöhnlichen Parawolframates zu erhalten; monoklin, gemessen (Marignac).

$\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24} + 15\text{H}_2\text{O}$ , Octaëder (Forcher, A. W. 44. [2] 177).

**Gewöhnliches Natriumparawolframat**  $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} + 28\text{H}_2\text{O}$  (Lau-  
rent, Marignac, Friedheim und Meyer, Z. anorg. Ch. 1. 81) mit  
8,63  $\text{Na}_2\text{O}$ , 77,37  $\text{WO}_3$ , 14,01  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24} + 16\text{H}_2\text{O}$  (Scheib-  
ler) mit 8,88  $\text{Na}_2\text{O}$ , 77,40  $\text{WO}_3$ , 13,73  $\text{H}_2\text{O}$  (Lotz nahm  $14\text{H}_2\text{O}$  an;  
Anthon hielt es für  $\text{Na}_3\text{W}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; Forcher für  $\text{Na}_4\text{W}_5\text{O}_{16} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ).  
Die differirenden Angaben über die Zusammensetzung führen Fried-  
heim und Meyer auf einen übersehenen Mo-Gehalt der Präparate  
zurück.

Zur Darstellung sättigt man  $\text{NaOH}$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
in der Hitze und verdampft zur Kryst.; wird auch aus  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   
durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  oder Zusatz von  $\text{HCl}$ , bis die Reaktion nur  
mehr schwach alkalisch, erhalten; vergl. auch S. 660 beim analogen  
K-Salz. Schöne, grosse Kryst. (gemessen Scheibler, J. pr. 83.  
285), triklin, gemessen (Marignac, A. ch. [3] 69. 39), verwittert an  
der Luft, verliert etwa 0,75 seines  $\text{H}_2\text{O}$  über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , bei  $300^\circ$  ge-  
trocknet  $\text{H}_2\text{O}$ -frei und unverändert (Scheibler); nach Erhitzen auf  
dunkle Rothglut und Auslaugen mit  $\text{H}_2\text{O}$  hinterbleibt ein ungelöster  
Rückstand mit mehr als  $5\text{WO}_3$  auf  $\text{Na}_2\text{O}$  (Marignac, auch Knorre,  
J. pr. [2] 27. 71), bei noch höherer T. schmilzt es. Die kryst.  
erstarrende Schmelze gibt durch Auslaugen mit  $\text{H}_2\text{O}$ , je nach der  
Art des Auslaugens, mehr oder weniger (33 bis 77,8)  $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ ,  
während  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  und Metawolframat in Lsg. gehen, und nicht, wie  
Scheibler angibt,  $\text{Na}_4\text{W}_3\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , welches Salz ein Gemenge dar-  
stellt. Gibt beim Erhitzen mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $150^\circ$  viel Metawolframat  
(Knorre l. c.). Löst sich in 11 bis 12 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $35$  bis  $40^\circ$ ,  
nach längerem Kochen bleibt aber viel mehr (1 Salz für  $0,68\text{H}_2\text{O}$ )  
gelöst und selbst nach einjährigem Stehen waren die Lsgn. noch kon-  
zentrierter als die durch blosse Digestion erhaltenen. Die gekochte  
Lsg. gibt Kryst. von unverändertem  $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ , neben et-  
was  $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$  und etwas (?) Metawolframat  $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  (Mari-  
gnac). Kalt bereitete Lsg. reagirt stark sauer gegen Phenolphthaleïn  
und stark alkalisch gegen Tropäolin. Beim Kochen erfolgt Spaltung  
nach:



(Knorre, B. 1885. 2362). Kocht man eine Lsg. mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  
lässt damit mehrere Tage stehen, so zeigt die Titration (mit Aurin oder  
Phenolphthaleïn) eine vollständige Umwandlung in  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  an (genauer  
für die Formel  $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ ). Durch Wiederholung wird noch  
etwas  $\text{Na}_2\text{O}$  zu neutral reagirendem Salze aufgenommen (Schmidt, Am.  
J. 8. 16).

$\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24} + 16\text{H}_2\text{O}$ , durch Umkryst. des gewöhnlichen Parawolf-  
ramates bei Gegenwart von etwas Soda erhaltenes und von obigem  
verschiedenes Salz; triklin, gemessen (Marignac).

$\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24} + 21\text{H}_2\text{O}$  kryst. aus gekochten Lsgn. des gewöhnlichen  
Salzes neben diesem und ist von demselben mechanisch zu trennen. Tri-  
kline, achtseitige Prismen (gemessen), verliert bei  $100^\circ$   $17\text{H}_2\text{O}$ , scheint  
leichter lösl. als das gewöhnliche Salz und gibt viel von diesem beim  
Verdunsten der Lsg. (Marignac).

[2:2.]  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  entsteht durch Schmelzen von 2 Mol.  $\text{WO}_3$  mit 2 Mol.  $\text{NaOH}$  und langsames Erkalten in langen Nadeln neben etwas  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , das durch Auskochen zu entfernen ist. Löst sich beim Erhitzen mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf 130 bis 150°, die Lsg. kryst. nicht (Knorre, J. pr. [2] 27. 79).

[ $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$  (Lefort, vergl. S. 639). Knorre erhielt nach Lefort's Methode  $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ .]

[2:1.] Normales Natriumwolframat  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  mit 18,81  $\text{NaO}$ , 70,28  $\text{WO}_3$  und 10,91  $\text{H}_2\text{O}$ , aus  $\text{WO}_3$  und 2 $\text{NaOH}$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; vergl. auch S. 636. Dünne, glänzende Täfelchen (gemessen Marignac, A. ch. [3] 69. 22; Rammelsberg, Kryst. Chemie 193). Verwittert an trockener Luft oder im Vakuum. Bei 100°  $\text{H}_2\text{O}$ -frei. SG. nach Clarke (Sill. Am. J. [3] 14. 281) 3,2588 bei 17,5° und 3,2314 bei 19°, das des  $\text{H}_2\text{O}$ -freien Salzes 4,1743 bei 20,5°, 4,1833 bei 18,5°. Lösl. in 2,44 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von 0°, in 1,81 Thln. von 15°, in 0,81 Thln. kochendem (Riche). SG. einer Lsg. mit p% an kryst. Salz bei 24,5°:

p%	10	20	30	40	44
SG.	1,004	1,075	1,166	1,274	1,430
			1,492		

(Franz, J. pr. [2] 4. 238; vergl. dessen ausführliche Tabelle). Unlös. in Alk. Elektrisches Leitungsvermögen von Lsgn.: Walden (Z. phys. Ch. 1. 529). Kochende Lsg. des Salzes gibt mit Essigsäure und Alk. eine ölige Abscheidung, die kryst. erstarrt; vergl. bei  $\text{Na}_4\text{W}_5\text{O}_{17} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  und S. 640.

Kaliumnatriumparawolframate aus einer Lsg. von gleichen Äquivalenten von  $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{K}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  kryst. zunächst  $\text{K}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , dann K-reicheres, später Na-reicheres Doppelsalz, endlich  $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ .

Analysirt und gemessen wurden: ( $\text{K}_{3/11}\text{Na}_{8/11}$ ) $_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 25\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{K}_8\text{Na}_2\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  (Marignac, A. ch. [3] 69. 55; vergl. auch Laurent, welcher  $\text{K}_8\text{Na}_2\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{Na}_4\text{W}_8\text{O}_{27} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  analysirte).

Normales Wolframat  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{K}_2\text{WO}_4$  aus berechneten Mengen  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{WO}_3$ ; grosse hexagonale Prismen, lös. in  $\text{H}_2\text{O}$  auch nach dem Schmelzen (Ullik, A. W. 56. [2] 150).

Natriumhyperwolframat  $\text{NaWO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , vergl. bei  $\text{HWO}_4$ . Weisse Kryst., lös. in  $\text{H}_2\text{O}$ . Verliert beim Erhitzen  $\text{H}_2\text{O}$ , dann O (Pèchard l. c.).

Natriumsulfowolframat  $\text{Na}_2\text{WS}_4$  entsteht durch Umsetzung von  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  mit  $\text{NaSH}$ , ist aber schwer vom isomorphen  $\text{NH}_4$ -Salz zu trennen; äusserst zerfliesslich (Corleis, A. 232. 268).

## Wolfram und Lithium.

Lithiumwolframbronze  $\text{Li}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$ ? wurde von Scheibler (J. pr. 83. 321) aus Parawolframat durch Sn erhalten, auch Knorre (J. pr. [2] 27. 69) erhielt sie nur so und nicht durch H oder Elektrolyse. Bildet sich nicht leicht; vielleicht gibt es eine dunkelblaue und eine schwarze Li-Bronze (Feit, B. 21. 133). Vierendeckige Tafeln oder Blättchen wie

blau angelaufener Stahl (Scheibler). Schwarzblau (Knorre). Manchmal — besonders aus  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3$  und Sn — entsteht ein graues Pulver, vielleicht  $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SnO}_2 \cdot 6\text{WO}_2$  (Knorre).

**Kaliumlithiumwolframbronze**  $3\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12} + \text{Li}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$  aus  $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$  und Sn; violette Nadeln mit blauer Endfläche, sehr ähnlich  $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ . Das Pulver ist blau und lässt in  $\text{H}_2\text{O}$  suspendirt grünes Licht durch (Feit l. c.).

**Lithiummetawolframat** kryst. nicht (Scheibler).

**Lithiumparawolframat**  $\text{Li}_6\text{W}_7\text{O}_{24} + 19\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Kochen entsprechender Mengen von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{WO}_3$ ; grosse, luftbeständige Tafeln oder Prismen (Scheibler).

**Normales Wolframat**, alkalisch reagirende Octaëder (Anthon), rhombische Säulen, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (C. Gmelin).

$\text{Li}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  entsteht durch Schmelzen von 5 Mol.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  mit 12 Mol.  $\text{WO}_3$  und Ausziehen mit kochendem  $\text{H}_2\text{O}$ ; glänzende, nadelförmige Prismen (Knorre, J. pr. [2] 27. 93).

## Wolfram und Ammonium.

$[\text{NH}_4 : \text{WO}_3 = 2 : 5 \frac{1}{3}.]$   $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{16}\text{O}_{51} + 17\text{H}_2\text{O}$  aus dem gewöhnlichen Metawolframat durch Verdunsten der Lsg. mit  $\text{HCl}$ ; farblose, klare, sehr leicht verwitternde Kryst. (triklin?), verliert  $13\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$ . Die Lsg. reagirt sauer und gibt beim Umkryst. Octaëder von gewöhnlichem Metasalz, dann auch etwas pulvrige Wolframsäure (Marignac).

[2 : 4.] **Ammoniummetawolframat**  $(\text{NH}_4)_3\text{W}_4\text{O}_{13} + 8\text{H}_2\text{O}$  (Scheibler); nach Margueritte:  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 3\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; nach Laurent:  $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 18\text{WO}_3 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ ; nach Lotz:  $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 8\text{WO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ . Aus Parawolframat durch Kochen mit  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Margueritte, A. ch. [3] 17. 477) oder durch mehrstündiges Kochen für sich (Laurent, A. ch. [3] 21. 62), wobei aber nach Lotz (A. 91. 70) u. A. die Umwandlung nicht vollständig ist. Auch durch Kochen mit etwas  $\text{HNO}_3$  (Laurent) oder Erhitzen des trockenen Salzes auf  $250$  bis  $300^\circ$  neben etwas  $\text{WO}_3$  (Scheibler, J. pr. 83. 304; vergl. Persoz, A. ch. [4] 1. 101 und Marignac, [4] 3. 71). Kryst. aus syrupöser Lsg., daher leicht von  $\text{WO}_3$  und Parawolframat, aber schwer von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  zu trennen. Octaëder, verwittert an der Luft, schmilzt leicht im Krystallwasser. Verliert  $7\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$  (Marignac, Riche), auch das auf  $200^\circ$  erh. gewesene Salz gibt, aus  $\text{H}_2\text{O}$  kryst., wieder Octaëder. Lösl. in  $0,84 \text{ H}_2\text{O}$  (Lotz), in  $0,35$  (Riche), noch leichter in heissem  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Lsg. reagirt fast ganz neutral und zeigt grosses Lichtbrechungsvermögen. Sie nimmt beim Erwärmen noch  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  auf, das sich beim Erkalten zum Theil wieder abscheidet. Unlös. in Alk. und Ae. Durch  $\text{NH}_3$  entsteht Parawolframat.  $\text{HCl}$  bildet  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{16}\text{O}_{51} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{AgNO}_3$  gibt erst nach Zusatz von  $\text{NH}_3$  eine Fällung, die in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. ist,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  erst, wenn man vorher alkalisch, dann wieder sauer gemacht hat.

$(\text{NH}_4)_2\text{W}_4\text{O}_{13} + 6\text{H}_2\text{O}$  kryst. aus einer heissen, mit Alk. versetzten Lsg. des obigen; dünne Tafeln (gemessen), verliert  $5\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$  (Marignac l. c.).

**Doppelsalz mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ :**  $2(\text{NH}_4)_2\text{W}_4\text{O}_{13} + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  aus gemischten Salzen, auch einmal aus Parawolframat und  $\text{HNO}_3$  erhalten; grosse, hexagonale Prismen, gemessen, zersetzt sich beim Umkryst., dekrepitirt und zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (Marignac, A. ch. [3] 69. 61).

[2:2,66.]  $(\text{NH}_4)_6\text{W}_8\text{O}_{27} + 8\text{H}_2\text{O}$  (Marignac), dünne, perlgänzende Blättchen. Auch Laurent erhielt ein gleiches Salz mit  $9\text{H}_2\text{O}$ .

[2:2,5.]  $(\text{NH}_4)_4\text{W}_5\text{O}_{17} + 5\text{H}_2\text{O}$ , Sel acide octogonal, entsteht beim Umkryst. des gewöhnlichen Parawolframates aus heissem  $\text{H}_2\text{O}$ ; kleine, octogonale Täfelchen (gemessen), löst sich in 26 bis 29 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ . Gibt beim Umkryst. manchmal  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , einmal wurde obiges  $(\text{NH}_4)_6\text{W}_8\text{O}_{27} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  erhalten (Marignac, A. ch. [3] 69. 32).

[2:2,7 oder 2:2,33.]  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} + 5\text{H}_2\text{O}$  (Marignac) oder  $(\text{NH}_4)_6\text{W}_7\text{O}_{24} + 3\text{H}_2\text{O}$  (Lotz) aus gewöhnlichem Parawolframat beim Verdunsten der Lsg. in der Wärme; kleine, glasglänzende Kryst., monoklin, gemessen (Marignac, A. ch. [3] 69. 29). Gibt beim Umkryst. aus kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  das folgende Salz, aus heissem manchmal  $(\text{NH}_4)_4\text{W}_5\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (vergl. Lotz, A. 91. 55).

$(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} + 6\text{H}_2\text{O}$  wurde von Gibbs (J. 1880. 342) aus gewöhnlichem Parawolframat und Essigsäure erhalten.

**Gewöhnliches Ammoniumparawolframat**  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} + 11\text{H}_2\text{O}$  (Marignac), mit 5,26  $\text{NH}_3$ , 85,86  $\text{WO}_3$ , 8,38  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $(\text{NH}_4)_6\text{W}_7\text{O}_{24} + 6\text{H}_2\text{O}$  (Lotz). Nach Berzelius und Anthon  $(\text{NH}_4)_2\text{W}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , nach Laurent  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} + 10\text{H}_2\text{O}$ , nach Riche — vergl. jedoch hierüber Marignac —  $(\text{NH}_4)_2\text{W}_4\text{O}_{13} + 5$  und  $6\text{H}_2\text{O}$ . Das Salz war schon d'Elhujar bekannt. Man löst  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in  $\text{NH}_3$  und lässt bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter T. kryst. Auch aus Metawolframat und  $\text{NH}_3$ . Dimorph (Laurent, A. ch. [3] 21. 59). a) Nadeln (Paratungstate aciculaire) gemessen (Marignac, A. ch. [3] 69. 25; Kerndt, J. pr. 41. 190; Schabus, Krystallgest. 38). — b) Tafeln (Paratungstate prismatique), gemessen (Marignac). Verwittert nur über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , verliert bei 100° 5,80 bis 3,87%  $\text{H}_2\text{O}$  (Marignac), beim Glühen bleibt blaues Oxyd resp.  $\text{WO}_3$ - oder N-haltende Körper. Löst sich bei 15 bis 18° in 22 bis 38 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ , das Salz verändert sich in Lsg. und gibt beim Kochen langsam sehr lösl. Metawolframat.

[2:1,5.]  $(\text{NH}_4)_4\text{W}_5\text{O}_{17} + 3\text{H}_2\text{O}$  wurde einmal von Marignac (A. ch. [3] 69. 23) statt gewöhnlichen Parawolframats erhalten; Warzen.

[2:1.] **Normales Ammoniumwolframat** ist nicht erhalten worden.

**Natriumammoniumparawolframate** (vergl. Knorre, B. 19. 821). Ein Gemenge von Natrium- und Ammoniumparawolframat gibt zunächst Kryst. von  $(\text{Na}_{1/4}[\text{NH}_4]_{3/4})_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} + 12\text{H}_2\text{O}$ , dann ein Gemisch von diesem und  $\text{Na}_4(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{41} + 15\text{H}_2\text{O}$ , dann letzteres Salz allein. Täfelchen und Blättchen, gemessen (Marignac, A. ch. [3] 69. 53). Vermischt man 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  und 2 oder 4 Mol.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in kochender Lsg., so erhält man Salze mit  $\text{Na} : \text{NH}_4 = 1 : 2$  und  $1 : 4$  in Schuppen (Lotz, A. 91. 56). Letzteres Salz ist  $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24} + 4(\text{NH}_4)_6\text{W}_7\text{O}_{24} + 14\text{H}_2\text{O}$ , nach Knorre  $\text{Na}_2(\text{NH}_4)_8\text{W}_{12}\text{O}_{41} + 13\text{H}_2\text{O}$ , ersteres nach Knorre  $\text{Na}_2(\text{NH}_4)_4\text{W}_7\text{O}_{24} + 9\text{H}_2\text{O}$ . Auch Gibbs (Am. chem. J. 7. 236) erhielt  $\text{Na}_2(\text{NH}_4)_8\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  und ausserdem noch  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 16\text{WO}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$  (welches Knorre zu  $\text{Na}_4(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{41}$

+ 13H<sub>2</sub>O berechnet) und auch (J. 1880. 342) 4Na<sub>2</sub>O . 10WO<sub>3</sub> + 4(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O . 10WO<sub>3</sub> + 50H<sub>2</sub>O.

**Kaliumnatriumammoniumwolframate** nach R<sub>10</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub> . 13H<sub>2</sub>O mit K:Na:NH<sub>4</sub> = 3:3:4 und 3:3:14, vergl. Laurent.

**Ammoniumsulfowolframate.** Berzelius (vergl. beim K-Salz) erhielt aus Ammoniumwolframat und H<sub>2</sub>S hellrothe, und aus der Mutterlauge gelbe, vierseitige Tafeln, zwei isomeren (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WS<sub>4</sub> entsprechend. Nach Corleis (A. 232. 266) enthielten die rothen Kryst. etwas isomorphes (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>, er erhielt sie auch aus käuflichem, etwas MoO<sub>3</sub>-enthaltendem WO<sub>3</sub>.

**Ammoniumdisulfowolframat** (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WS<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Man leitet H<sub>2</sub>S in eine Lsg. von 10 g WO<sub>3</sub> . H<sub>2</sub>O in 40 ccm NH<sub>3</sub> (SG. 0,90) und 10 ccm H<sub>2</sub>O bis zur beginnenden Trübung und wäscht die ausgeschiedenen Kryställchen mit H<sub>2</sub>O, Alk. und Ae. Gelbe, prismatische Kryställchen (gemessen). Wenn trocken, haltbar an der Luft und nicht hygroskopisch. Gibt beim Umkryst. Parawolframat.

**Normales Ammoniumsulfowolframat** (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WS<sub>4</sub>. Man leitet 4 bis 5 Stunden H<sub>2</sub>S in eine Lsg. von 10 g WO<sub>3</sub> . H<sub>2</sub>O in 100 ccm NH<sub>3</sub> (SG. 0,94) und 20 H<sub>2</sub>O, filtr., lässt kryst. und wäscht mit Alk. und Ae.; orangegelbe Tafeln oder Prismen (gemessen), isomorph mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>, an feuchter Luft sehr zersetzlich, llösl. in H<sub>2</sub>O, wlösl. in Alk., in salzhaltendem H<sub>2</sub>O wlösl. als in reinem. Bildet mit NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> kein Doppelsalz (Berzelius). Gibt, im CO<sub>2</sub>-Strom geglüht, WS<sub>2</sub> (Corleis).

## Wolfram und Calcium.

**Calciummetawolframat** CaW<sub>4</sub>O<sub>13</sub> + 10H<sub>2</sub>O aus CaCO<sub>3</sub> und Metawolframsäure; Quadratoctaëder (Scheibler, J. pr. 83. 314).

**CaW<sub>3</sub>O<sub>10</sub> . 6H<sub>2</sub>O** (Lefort, vergl. S. 639).

**Calciumparawolframat** Ca<sub>3</sub>W<sub>7</sub>O<sub>24</sub> + 18(19)H<sub>2</sub>O (lufttrocken) wird aus Natriumparawolframat durch überschüssiges CaCl<sub>2</sub> kryst. gefällt (Knorre, B. 18. 328).

**Normales Calciumwolframat** CaWO<sub>4</sub>, mit 19,44 CaO und 80,56 WO<sub>3</sub> findet sich natürlich als Scheelit, entsteht aus K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> und CaCl<sub>2</sub> als pulveriger Niederschlag (Anthon). Bei 500facher Vergrößerung quadratische Tafeln und Prismen (Haushofer, B. 18. c. 239). Durch Schmelzen von Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> mit Ueberschuss von CaCl<sub>2</sub> (Manross, A. 81. 243; 82. 348) in Quadratoctaëdern. Auch ebenso durch Erhitzen des Gefällten mit CaO im HCl-Strom (Debray, C. r. 55. 287). Cossa (G. 9. 118) erhielt auch Di-haltende, dem Scheelit von Traversella gleichende Kryst. durch Schmelzen mit NaCl. SG. (Scheelit) 6,02 bis 6,08 (Clarke 1873).

**Natriumcalciumwolframat** Na<sub>6</sub>Ca<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub> + 34H<sub>2</sub>O entsteht durch Versetzen einer kochenden Lsg. von Natriumparawolframat mit CaCl<sub>2</sub> bis zum bleibenden Niederschlag, Filtriren und Erkalten; weiss, schmelzbar (Gonzalez, J. pr. [2] 36. 44).

## Wolfram und Strontium.

**Strontiummetawolframat**  $\text{SrW}_4\text{O}_{13} + 8\text{H}_2\text{O}$ , analog dem Ca-Salz (Scheibler).

$\text{SrW}_3\text{O}_{10} + 5\text{H}_2\text{O}$  (Lefort), vergl. S. 639.

**Strontiumparawolframat**  $\text{Sr}_3\text{W}_7\text{O}_{24} + 8\text{H}_2\text{O}$ , weisser, pulveriger Niederschlag (Lotz), enthält lufttrocken 16  $\text{H}_2\text{O}$  (Knorre, B. 18. 327). Anthon beschreibt  $\text{SrW}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

**Normales Strontiumwolframat**  $\text{SrWO}_4$  wird aus Sr-Salzen durch  $\text{K}_2\text{WO}_4$  (Anthon) als  $\text{H}_2\text{O}$ -freies, zartes Pulver gefällt, entsteht auch durch Schmelzen von 2 Thln.  $\text{SrCl}_2$  mit 2 Thln.  $\text{NaCl}_2$  und 1 Thl.  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (Schultze, A. 126. 56; vergl. Zettnow) in Kryst. von der Form des Wolframbleierztes.

**Natriumstrontiumwolframat**  $\text{Na}_2\text{Sr}_4\text{W}_{12}\text{O}_{41} + 29\text{H}_2\text{O}$ , analog dem Ca-Salz, kleine, weisse Schuppen, schmilzt nicht bei Rothglut (Gonzalez).

## Wolfram und Baryum.

$\text{BaW}_8\text{O}_{25} + 8\text{H}_2\text{O}$ ? (Zettnow, P. A. 130. 247) ist wohl ein Phosphorwolframat.

**Baryummetawolframat**  $\text{BaW}_4\text{O}_{13} + 9\text{H}_2\text{O}$  aus einer heissen, konz., etwas mit  $\text{HCl}$  angesäuerten Lsg. des Na-Salzes durch  $\text{BaCl}_2$  (Scheibler). (Nach Zettnow's Methode, P. A. 130. 256 wird wohl Phosphorwolframat erhalten [Haitinger]). Grosse Tetragonaloctaëder (gemessen), luftbeständig, verliert  $6\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$  und ist nach dem Glühen unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , SG. 4,298 bei  $14^\circ$ , llösl. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$ . Zersetzt sich mit viel  $\text{H}_2\text{O}$  in der Kälte zu  $\text{WO}_3$  und  $\text{BaW}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , beim Erhitzen erfolgt wieder Lsg.

$\text{BaW}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Lefort, vergl. S. 639).

$\text{BaW}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Scheibler s. o.).

**Baryumparawolframat**  $\text{Ba}_3\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  aus Ammoniumparawolframat und  $\text{BaCl}_2$  (Lotz, A. 93. 60). Die Fällung ist nur bei Ueberschuss von  $\text{BaCl}_2$  homogen, anfangs voluminös, dann körnig und enthält lufttrocken  $16\text{H}_2\text{O}$ , über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet,  $8\text{H}_2\text{O}$ . Sie gibt mit  $\text{H}_2\text{O}$  auch bei  $150^\circ$  kein Metawolframat (Knorre, B. 18. 327; 19. 820).

**Normales Baryumwolframat**  $\text{BaWO}_4$ , mit 39,77  $\text{BaO}$ , 60,23  $\text{WO}_3$  durch Erhitzen des gefällten oder durch Schmelzen von 7 Thln.  $\text{BaCl}_2$  mit 4  $\text{NaCl}$  und 2 Thln.  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ; Octaëder (Geuther und Forsberg, A. 120. 270), schwer schmelzbar (Zettnow), SG. 5,0035 bei  $13,5^\circ$ , 5,0422 bei  $15^\circ$  (Clarke, Sill. Am. J. [3] 14. 281).

$\text{BaWO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  aus Metawolframsäure oder deren Ba-Salz durch Barytwasser; spiessige Aggregate von Octaëdern (Scheibler).

$\text{BaWO}_4 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  aus mit Essigsäure stark angesäuertem Natriumparawolframat und  $\text{BaCl}_2$  und Trocknen des amorphen, voluminösen Niederschlags bei 30 bis  $40^\circ$  (Zettnow, P. A. 130. 246). Ueber quantitative Fällbarkeit von Wolframat durch  $\text{BaCl}_2$ : Smith und Bradbury (B. 24. 2931); vergl. dagegen Knorre l. c.

**BaWO<sub>4</sub> + 4H<sub>2</sub>O**, schleimiger Niederschlag, wird unter Abgabe von 2H<sub>2</sub>O krystallinisch (Péchar, C. r. 108. 1167).

**Baryumnatriumwolframat** Na<sub>4</sub>BaW<sub>7</sub>O<sub>24</sub> + 14H<sub>2</sub>O (oder Na<sub>6</sub>Ba<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub> + 24H<sub>2</sub>O) durch Versetzen einer kochenden Lsg. von Natriumparawolframat mit Barytwasser so lange, als ein sich wieder lösender Niederschlag entsteht. Beim Erkalten scheidet es sich als schwerer, kryst. Niederschlag ab. (Scheibler).

## Wolfram und Magnesium.

**Magnesiummetawolframat** MgW<sub>4</sub>O<sub>13</sub> + 8H<sub>2</sub>O, glänzende Kryst., luftbeständig (Scheibler).

**MgW<sub>3</sub>O<sub>10</sub> · 4H<sub>2</sub>O** (Lefort, vergl. S. 639).

**Magnesiumparawolframat** Mg<sub>3</sub>W<sub>7</sub>O<sub>24</sub> + 24H<sub>2</sub>O aus Na-Salz und Ueberschuss von MgSO<sub>4</sub> durch Abdampfen; weiss, krystallinisch (Knorre, B. 19. 824).

**Normale Magnesiumwolframate.** **MgWO<sub>4</sub>** entsteht durch Schmelzen von 2 Thln. MgCl<sub>2</sub> mit 2NaCl und 1 Thl. Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>; Octaëder und Säulen (Geuther und Forsberg, A. 120. 272).

**MgWO<sub>4</sub> + 7H<sub>2</sub>O** aus MgCO<sub>3</sub> und WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O, glasglänzende Prismen, luftbeständig (Ullik, A. W. 56. [2] 152).

**Kaliummagnesiumwolframat** K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> + MgWO<sub>4</sub> + 2 und 6H<sub>2</sub>O, vergl. Ullik (l. c.).

**Natriummagnesiumparawolframat** Na<sub>6</sub>W<sub>7</sub>O<sub>24</sub> + Mg<sub>3</sub>W<sub>7</sub>O<sub>24</sub> + 33H<sub>2</sub>O, von Knorre (B. 19. 825) durch Mischen von gleichen Mol. Na-Salz und MgSO<sub>4</sub> in 80° warmer Lsg. erhalten, nachdem zuerst auskrystallisirendes Na-Salz entfernt war.

**Ammoniummagnesiumparawolframat** (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Mg<sub>3</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub> + 24H<sub>2</sub>O (Marignac, A. ch. [3] 69. 58); (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>W<sub>7</sub>O<sub>21</sub> + 10H<sub>2</sub>O (Lotz, A. 91. 61).

## Wolfram und Zink.

**Zinkmetawolframat** ZnW<sub>4</sub>O<sub>13</sub> + 10H<sub>2</sub>O entsteht aus Ba-Salz und ZnSO<sub>4</sub>; Kryst., lösl. Das entwässerte Salz ist unlösl. in H<sub>2</sub>O (Scheibler, J. pr. 83. 273).

**2ZnO · 6WO<sub>3</sub> + 10H<sub>2</sub>O; 4ZnO · 10WO<sub>3</sub> + 18H<sub>2</sub>O** (auch 29H<sub>2</sub>O). **9ZnO · 22O<sub>3</sub> + 66H<sub>2</sub>O** (vergl. Gibbs, J. 1880. 342).

**Zinkparawolframat** Zn<sub>5</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub> + 37H<sub>2</sub>O aus einer Lsg. von Zn-Salz und Natriumparawolframat in ungenügender Menge; wösl. Nadelchen (Gonzalez, J. pr. [2] 36. 44).

**Zinkwolframat** ZnWO<sub>4</sub> durch Schmelzen von 2 Thln. ZnCl<sub>2</sub> mit 2 Thln. NaCl und 1 Thl. Natriumwolframat; farblose Säulen (Geuther und Forsberg, A. 120. 270; vergl. Zettnow, P. A. 130. 240).

**Natriumzinkwolframate.** **Na<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>W<sub>7</sub>O<sub>24</sub> + 15H<sub>2</sub>O und 21H<sub>2</sub>O** durch Vermischen von 1 Mol. Na<sub>6</sub>W<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 16H<sub>2</sub>O mit 2 Mol. ZnSO<sub>4</sub> in siedender Lsg. oder bei 60°; schwerlösl. Nadelchen (Knorre, B. 19. 823).



**Ammoniumzinkwolframat**  $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}_2\text{W}_7\text{O}_{24} + 13\text{H}_2\text{O}$  aus  $(\text{NH}_4)_6\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{ZnSO}_4$ ; weisse Nadeln, wösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , leichter in Ammoniumwolframat, Oxalsäure oder  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Lotz, A. 91. 49).

## Wolfram und Cadmium.

**Cadmiummetawolframat**  $\text{CdW}_4\text{O}_{13} + 10\text{H}_2\text{O}$  aus Ba-Salz und  $\text{CdSO}_4$ ; glasglänzende Octaëder, luftbeständig (Scheibler, J. pr. 83. 273).

**Cadmiumparawolframat**  $\text{Cd}_3\text{W}_7\text{O}_{24} + 16\text{H}_2\text{O}$ , wie das Zn-Salz (Gonzalez).

$\text{CdW}_3\text{O}_{10} + 4\text{H}_2\text{O}$  (Lefort, vergl. S. 639).

**Normales Cadmiumwolframat**  $\text{Cd} \cdot \text{WO}_4$  entsteht durch Schmelzen von 11 Thln.  $\text{CdCl}_2$  mit 16 Thln.  $\text{NaCl}$  und 4 Thln. Natriumwolframat; farblose, schlecht ausgebildete Kryst. (Geuther und Forsberg, A. 120. 268). Gelbes Krystallpulver (Zettnow, P. A. 130. 240).

$\text{CdWO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  durch Fällung von Cd-Salz mit  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (Anthon); sehr wösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (vergl. Smith und Bradbury, B. 24. 2935).

**Natriumcadmiumparawolframat**  $\text{Na}_2\text{Cd}_2\text{W}_7\text{O}_{24} + 18\text{H}_2\text{O}$  aus gleichen Molekülen  $\text{CdSO}_4$  und Natriumparawolframat bei  $80^\circ$ ; weiss kryst., wösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Knorre, B. 19. 824).

**Ammoniumcadmiumparawolframat**  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{CdO} \cdot 35\text{WO}_3 \cdot 35\text{H}_2\text{O}$  (Lotz, A. 91. 63).

## Wolfram und Blei.

**Bleimetawolframat**  $\text{PbW}_4\text{O}_{13} + 5\text{H}_2\text{O}$  aus Bleiacetat und freier Metawolframsäure oder deren Salzen; weisse, flockige Fällung, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. in  $\text{HNO}_3$  (Scheibler, J. pr. 83. 318).

**Bleiwolframat**  $\text{Pb}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$  aus  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und  $(\text{NH}_4)_6\text{W}_7\text{O}_{24}$ ; weisse, flockige, dann pulverige Fällung, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und ganz verd.  $\text{HNO}_3$  (Lotz, A. 91. 49).

**Normales Bleiwolframat**  $\text{PbWO}_4$ , mit 48,99 PbO und 51,01  $\text{WO}_3$ , findet sich natürlich als Wolframbleierz (SG. 8,10 bis 8,24), entsteht durch Fällung von Pb-Salzen mit  $\text{K}_2\text{WO}_4$  als weisser, pulveriger Niederschlag (Anthon, J. pr. 9. 342). Kryst. durch Schmelzen von 10  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  mit 47  $\text{PbCl}_2$  in Quadratoctaëdern vom SG. 8,235 (Manross, A. 82. 357). Unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , in kalter  $\text{HNO}_3$ , lösl. in  $\text{KOH}$  (Anthon). Ueber quantitative Ausscheidung vergl. Chatard (Am. J. of Science and arts [3] 1. 416); Smith und Bradbury (B. 24. 2934).

**Natriumbleiwolframat**  $\text{PbNa}_8\text{W}_{12}\text{O}_{41} + 28\text{H}_2\text{O}$ , ähnlich wie das Ca-Salz; weisse Nadeln (Gonzalez).

## Wolfram und Kupfer.

**Cuprimetawolframat**  $\text{CuW}_4\text{O}_{13} + 11\text{H}_2\text{O}$ , Blätter (Scheibler, J. 83. 317).

**Cupriwolframat**  $\text{Cu}_3\text{W}_7\text{O}_{24} + 19\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Cu}_5\text{W}_{12}\text{O}_{41} + 33\text{H}_2\text{O}$  aus Natriumparasalz und überschüssigem  $\text{CuSO}_4$  (Knorre, B. 19. 826); blassgrüner, mikrokryst. Niederschlag; schmilzt nicht bei Rothglut (Gonzalez, J. pr. [2] 36. 44).

**Normales Cupriwolframat**  $\text{CuWO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Fällung mit  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ; hellgrünes Pulver, schmilzt bei Rothglut und erstarrt dann zu chokoladebrauner Krystallmasse von  $\text{CuWO}_4$  (Anthon).

**Cuprocupriwolframat**  $\text{Cu}_4(\text{WO}_4)_3$  durch Schmelzen von  $\text{CuSO}_4$  mit Natriumwolframat, in braunrothen, homogenen Kryställchen (Zettnow, P. A. 130. 255; vergl. Schultze, A. 126. 56).

**Natriumcupriwolframat**  $\text{Na}_5\text{W}_7\text{O}_{24} + \text{Cu}_3\text{W}_7\text{O}_{24} + 32\text{H}_2\text{O}$  aus gleichen Mol. Na-Salz und  $\text{CuSO}_4$  in 70° warmer Lsg., kryst. Niederschlag (Knorre l. c.).

**$\text{CuO} \cdot 4\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 + 32\text{H}_2\text{O}$**  durch Versetzen von kochendem Natriumparawolframat mit  $\text{CuSO}_4$  bis zur bleibenden Trübung, Filtr. und Erkalten; schöne, hellblaue Nadeln (Gonzalez l. c.).

**Cupriwolframatammoniak**  $\text{CuWO}_4 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  durch Lösen von  $\text{CuWO}_4$  in  $\text{NH}_3$  und Verdunsten; schmutzigblaue Krystallrinden. Alk. fällt die Lsg. amorph (Schiff, A. 123. 39).

**Calciumcupriwolframat**, Cuproscheelit,  $2\text{CaWO}_4 + \text{CuWO}_4$  (Whitney, Proc. Calif. Acad. 3. 287; Domeyko, A. min. [6] 16. 538).

## Wolfram und Silber.

**Silbermetawolframat**  $\text{Ag}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ . Man mischt kochende Lsgn. von  $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  und  $\text{AgNO}_3$  (unter Zusatz von 1 bis 2 Tropfen  $\text{HNO}_3$ ), entfernt eventuell abgeschiedenes  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  und lässt erkalten; Krystallkrusten, wösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , kryst., aber nur schwierig (Scheibler, J. pr. 83. 318).

**Silberparawolframat**  $\text{Ag}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} + 8\text{H}_2\text{O}$  aus  $\text{HgNO}_3$  und ungenügender Menge von Natriumparawolframat; gelblicher, kryst. Niederschlag, lichtbeständig, schmilzt bei Rothglut (Gonzalez, J. pr. [2] 36. 44).

**Normales Silberwolframat**  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  mit 49,55  $\text{Ag}_2\text{O}$  und 51,01  $\text{WO}_3$  entsteht durch Fällung mit  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ; amorph, schwach gelblich, schmilzt weit unter Rothglut und erstarrt dann kryst., llösl. in  $\text{HNO}_3$  (Zettnow, P. A. 130. 30). Llösl. in  $\text{NH}_3$ . Die Lsg. scheidet beim Durchleiten von H nur Ag und nicht Argentosalz ab (Muthmann, B. 20. 984; vergl. Wöhler und Rautenberg, A. 114. 120).

**$\text{Ag}_2\text{WO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$**  entsteht beim Verdunsten einer Lsg. von  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  über einem Gemisch von  $\text{CaO}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Widmann, Bl. [2] 20. 64).

## Wolfram und Quecksilber.

**Mercurometawolframat**  $\text{Hg}_2\text{W}_4\text{O}_{13} + 25\text{H}_2\text{O}$  (?) wird aus  $\text{HgNO}_3$  und Metawolframsäure oder ihren Salzen als weisser, voluminöser Niederschlag gefällt (Scheibler, J. pr. 83. 319).

**$2\text{HgO} \cdot 5\text{WO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$**  (Lefort, vergl. S. 639).

**Normales Mercuriowolframat**  $\text{Hg}_2\text{WO}_4$ , gelbliche Fällung (Anthon), schon von Berzelius zur quantitativen Bestimmung der  $\text{WO}_3$  empfohlen. Hinterlässt beim Glühen  $\text{WO}_3$ .

**Mercuriowolframat.** Ueberschüssiges  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  gibt mit  $\text{HgCl}_2$  einen gelben, rothen oder schwarzen Niederschlag, durch unzureichende Menge entsteht ein weisser Niederschlag von  $3\text{HgO} \cdot \text{WO}_3$ . Aus möglichst neutraler  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. erhielt Anthon (Repert. 76. 349)  $2\text{HgO} \cdot 3\text{WO}_3$ .

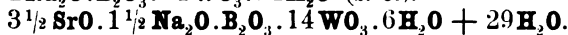
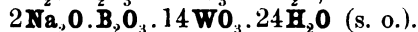
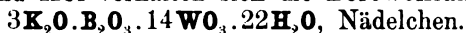
**Ammoniummercuriowolframat**  $\text{Hg}(\text{NH}_4)_2\text{W}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (?) aus saurem Ammoniumwolframat und  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (Anthon).

## Wolfram und Bor.

Wolframsäure und Borsäure vereinigen sich zu komplexen Säuren, von denen Klein (A. ch. [5] 28. 350) namentlich zwei genauer untersucht hat. Viele Salze wurden dargestellt und auch krystallographisch genauer studirt. Die beiden Säuren enthalten  $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{WO}_3$  wie 1:14 und wie 1:9, erstere wurde Borowolframsäure, letztere Wolframborsäure benannt. Von einer dritten Säure leiten sich vielleicht einige andere von Klein dargestellte Salze ab. Klein hat in allen diesen Derivaten  $\text{B}_2\text{O}_3$  nur indirekt bestimmt und hält in Folge dessen seine Formeln für nicht über jeden Zweifel erhaben.

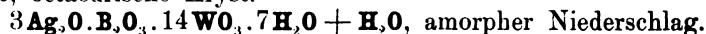
**Borowolframsäure**  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Man löst 1 Thl.  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}$  und kocht eine Stunde mit 1,5 Thln. Borsäure, wonach  $\text{HCl}$  keine Fällung mehr hervorbringt. Beim Abkühlen kryst. Polyborate und die Mutterlauge, „basisches Borwolframat“, hat ein SG. von 3,0. Versetzt man sie in der Kälte mit sehr überschüssiger  $\text{HCl}$ , so fällt allmählich ein kryst. Pulver von  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{WO}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ , aus dessen Lsg.  $\text{HgNO}_3$  ein Mercurosalz fällt, das, vorsichtig mit  $\text{H}_2\text{S}$  zerlegt, die freie Säure liefert. Diese ist sehr zersetzlich, beim Erwärmen scheidet sich  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ab und Wolframborsäure bleibt in Lsg.

**Salze der Borowolframsäure** sind meistens lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , nur das  $\text{Hg}_2$ -Salz ist unlösl., das  $\text{Ag}$ -Salz unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ . Durch kalte Säuren werden sie nicht verändert, beim Kochen fällt  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und ein Wolframborat bleibt in Lsg. Alkalien bilden Parawolframate. Gegen  $\text{Zn}$  und  $\text{HCl}$  verhalten sich die Borowolframate wie Wolframate.



$3\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  aus dem  $\text{Na}$ -Salz und  $\text{BaCl}_2$  unter Abscheidung von  $\text{HCl}$ ; schwierig umkrystallisirbar. Schwammige, weisse Masse.

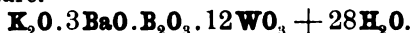
$(3^{1/2}\text{BaO} \cdot 1^{1/2}\text{Na}_2\text{O} \text{ oder } 3\text{BaO} \cdot 1\text{Na}_2\text{O})\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{WO}_3$  (34 resp. 30)  $\text{H}_2\text{O}$ , kleine, octaëdrische Kryst.



**Boroduodeciwolframsäure?** Klein beschrieb in seinen ersten Mittheilungen einige Borwolframate als Borduodeciwolframate, hält aber später (l. c.) nur mehr folgende Salze als vielleicht dieser Säure zugehörig.



$2\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{WO}_3 + 16\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus  $\text{KH}_4\text{B}_5\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Gibt mit  $\text{HgNO}_3$  ein unlösl. Mercurosalz, das nach Abscheidung des Hg eine Säure liefert, die sich durch Abdampfen nicht rein erhalten lässt. Unter Abscheidung von  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entsteht Wolframborsäure.



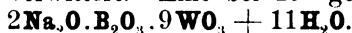
**Baryumborodewolframat**  $2\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{WO}_3 + 16\text{H}_2\text{O}$  aus Borsäure und Natriummetawolframat neben Wolframboraten (vergl. Klein, C. r. 99. 35).

**Wolframborsäure**  $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{WO}_3 + 22\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Abdampfen von Borwolframsäure (s. o.); Octaëder, gewöhnlich gelblich, nur in feuchter Luft zerfließlich, schmilzt bei 33 bis 50°, sehr stabil.

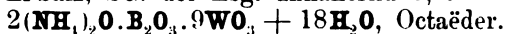
**Salze der Wolframborsäure** wurden gewöhnlich aus dem Basalz dargestellt. Dieses wird erhalten durch Kochen des „basischen Borowolframates“ (s. o.) mit  $\text{BaCl}_2$  (0,33 vom angewandten  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ), Absaugen und Waschen des Niederschlags. Man entfernt die mit abgeschiedene  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  durch Aufnehmen in  $\text{H}_2\text{O}$ , Eindampfen des Filtrates und reinigt durch Umkrystallisiren. Die Salze kryst. gut und leicht, sind lösl. bis auf das  $\text{Hg}_2$ -Salz (wlösl.) und das Ag- und Tl-Salz (unlösl.). Manche Alkaloid- und Peptonverbindungen sind sehr schwer lösl., so dass die Säure für diese als Reagens dienen kann (vergl. l. c. S. 372). Die Lsgn. der Salze zeichnen sich durch sehr hohes SG. aus und können deshalb sehr vortheilhaft zur Trennung von Mineralien nach ihrem SG. verwendet werden. Klein empfiehlt hierzu insbesondere die Lsg. des Cd-Salzes.

$2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{WO}_3 + 13\text{H}_2\text{O}$ . Man kocht 500 g Kaliumparawolframat mit 500 g  $\text{H}_3\text{BO}_3$  und 5 l  $\text{H}_2\text{O}$ . Beim Erkalten scheidet sich zunächst Borsäure, dann das Salz, dann Polyborate etc. ab; luftbeständige Kryst., sehr lösl. in warmem  $\text{H}_2\text{O}$ . 5 Thle. Salz lösen sich in 8 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von 19° zu einer Lsg. vom SG. 1,38. Verliert 11  $\text{H}_2\text{O}$  bei 100°, den Rest bei 220°.

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{WO}_3 + 23\text{H}_2\text{O}$  durch wiederholtes Abdampfen des „basischen Borowolframates“ (s. o.) und Umkrystallisiren; kleine Octaëder, verwittert. Eine bei 19° ges. Lsg. enthält 84 Thle. Salz.



**Li-Salz**, SG. der Lsg. annähernd 3,0.



$2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{WO}_3 + 15\text{H}_2\text{O}$  aus Säure und  $\text{CaCO}_3$ ; Prismen, lösl. in 0,1 Thl.  $\text{H}_2\text{O}$  zu einer Lsg. vom SG. 3,10.

$2\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{WO}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$  (s. o.), grosse Octaëder oder Würfeloctaëder, verwittert, lösl. in 4 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ , in der Hitze in weniger als 0,5 Thl.

$2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{WO}_3 + 22\text{H}_2\text{O}$ , Prismen oder Tafeln, sehr lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Zn-Salz**, Nadeln, SG. der Lsg. 3,15.

$2\text{CdO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{WO}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ , Tafeln oder Octaëder, schmilzt bei 75 bis 80° zu einer Flüss. mit SG. 3,6 bis 3,8. 9 Thle. Salz und 91 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  geben eine Lsg. vom SG. 3,34; kryst. nach Linck, (Z. Kryst. 12. 442) in gelben, tafelförmigen und braungelben prismatischen Kryst. derselben Zusammensetzung, beide gemessen.

- Pb-Salz** wurde in zwei Formen erhalten; nicht sehr lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $2\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{WO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ , Täfelchen.  
 $2\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{WO}_3 + 19\text{H}_2\text{O}$ , blassblaue Kryst., lösl. in 20 bis 25%  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $20^\circ$ . SG. der Lsg. 2,6.  
 $2\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{WO}_3 + 14\text{H}_2\text{O}$ , mikrokryst. Niederschlag, wlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $3\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{WO}_3 + 14(?)\text{H}_2\text{O}$ , sehr dichte Fällung, äusserst wlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. in 20,000 Thln. mit  $\text{HNO}_3$  angesäuertem  $\text{H}_2\text{O}$ , in 1000 Thln.  $\text{HNO}_3$  vom SG. 1,42.  
 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{WO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 59\text{H}_2\text{O}$ , sehr lösl.  
 $2\text{MnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{WO}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ , leicht verwitternde und leicht schmelzbare Kryst., lösl. in 13%  $\text{H}_2\text{O}$  von  $19^\circ$ , SG. einer ges. Lsg. 3,15 bei  $19^\circ$ .  
 $2\text{CoO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{WO}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ . Eine konz. Lsg. enthält 91 Salz für 9  $\text{H}_2\text{O}$ . Diese hat das grösste SG. (3,37 bei  $19^\circ$ ) unter allen mit  $\text{H}_2\text{O}$  mischbaren Flüss.  
 $2\text{NiO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{WO}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ , grüne Kryst., schmilzt bei  $80^\circ$  zu Flüss. vom SG. 3,6; 9 Thle. geben mit 91 Thl.  $\text{H}_2\text{O}$  eine Lsg. vom SG. 3,34.  
 $2\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{WO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 68\text{H}_2\text{O}$ , verwittert leicht.  
 $3\text{V}_2\text{O}_5(\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{WO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 23\text{H}_2\text{O}$ .

## Wolfram und Aluminium.

**Aluminiumwolframate** entstehen aus Al-Salzen und Ammoniumparawolframat als käsige Fällung, die sich zu harzähnlichen Klumpen vereinigt. Annähernd  $\text{Al}_2\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (vergl. Lotz, A. 83. 65, auch Anthon).

**Wolframatsodalith**  $8(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{WO}_4 + 13\text{H}_2\text{O}$  wurde von Thugutt (Z. anorg. Ch. 2. 88) dargestellt durch Erhitzen von 6 g Kaolin mit 6 g NaOH, 9 g  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  und 51 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $180$  bis  $200^\circ$ ; amorph.

## Wolfram und Mangan.

**Manganometawolframat**  $\text{MnW}_4\text{O}_{13} + 10\text{H}_2\text{O}$ , luftbeständige, bernsteinfarbene Octaëder (Scheibler, 83. 273).

**Manganoparawolframat**  $\text{Mn}_5\text{W}_{12}\text{O}_{41} + 34\text{H}_2\text{O}$ , amorph, weiss (Gonzalez, J. pr. [2] 36. 44).

$\text{Mn}_3\text{WO}_{10} + 5\text{H}_2\text{O}$  (Lefort, vergl. S. 369).

**Manganowolframat**  $\text{MnWO}_4$  entsteht durch Schmelzen von 2 Thln.  $\text{MnCl}_2$  mit 2 Thln. NaCl und 1 Thl. Natriumwolframat; hellgranatbraune Kryst. oder Nadeln, SG. 6,7 (Geuther und Forsberg, A. 120; vergl. Zettnow, P. A. 130. 249).

**Manganonatriumwolframat**  $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24} + \text{Mn}_3\text{W}_7\text{O}_{21} + 36\text{H}_2\text{O}$  aus gleichen Mol. Na-Salz und  $\text{MnSO}_4$ ; krystallinisch (Knorre, B. 19. 826).

**Ferrowolframat**  $\text{FeWO}_4$  entsteht durch Schmelzen von 2 Thln.  $\text{FeCl}_2$  mit 2 Thln. NaCl und 1 Thl. Natriumwolframat (Geuther und Forsberg,

A. 120. 273, auch Zettnow, P. A. 130. 30). Auch durch Erhitzen von  $\text{WO}_3$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_3$  im  $\text{HCl}$ -Strom neben  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\text{WO}_3$  als Sublimat (Debray, C. r. 55. 288). Undurchsichtige Krystalle von den Formen des Wolframits, unmagnetisch, SG. 7,1 (Geuther und Forsberg).

$\text{FeWO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  aus Ferrosalz und  $\text{K}_2\text{WO}_4$ ; hellbraune Fällung, unlösl. in kalten Säuren (Anthon, J. pr. 9. 343).

$\text{FeW}_3\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$  (?) (Ebelmen, C. r. 17. 1198; Anthon).

$\text{FeW}_3\text{O}_{10} + 4\text{H}_2\text{O}$  (Lefort, vergl. S. 639).

**Ferriwolframate**  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_2(\text{WO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{WO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{WO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Lefort).

**Ferromanganwolframate**  $m\text{FeWO}_4 + n\text{MnWO}_3$  mit  $m:n = 7:1$ ;  $4:1$ ;  $3:1$ ;  $3:2$ ;  $1:2$ ;  $1:7$  wurden von Geuther und Forsberg (A. 120. 270) durch Zusammenschmelzen von  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  und Natriumwolframat nach folgenden Verhältnissen erhalten:  $7:1:8:4$ ;  $3:1:8:2$ ;  $1:1:6:5$ ;  $1:1:2:1$ ;  $1:3:8:2$ ;  $1:7:8:4$ . Braune bis schwarze Kryst. Zettnow (P. A. 130. 250) erhielt dagegen nur die  $4:1$ -Verbindung und statt der übrigen meistens  $\text{FeWO}_3 + \text{MnWO}_3$ , neben  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  etc. Spez. Wärme (von Wolframiten) 0,0978 (Regnault), 0,0930 (Kopp).

**Eisenwolframsäure** aus dem nachfolgenden K-Salz durch  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ; Kryst. (Laurent, C. r. 31. 693).

**Kaliumsalze.**  $9\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot 45\text{WO}_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ . Man schmilzt Wolframit mit  $\text{KNO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , extrahirt mit kochendem  $\text{H}_2\text{O}$  und dampft mit  $\text{HCl}$  ein; grosse, sechsseitige Prismen, verliert 63  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $200^\circ$ , bei Rothglut alles  $\text{H}_2\text{O}$  und ist dann unlösl. Durch  $\text{H}_2\text{S}$  und durch Schwefelammonium wird kein  $\text{FeS}$  abgeschieden, wohl aber nach vorhergehendem Kochen mit  $\text{KOH}$ .

$18\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 45\text{WO}_3 \cdot 54\text{H}_2\text{O}$  aus obigem und  $\text{KOH}$ .

$21\text{BaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 45\text{WO}_3 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$  aus K-Salz und  $\text{BaO}$ .

**Ammoniumeisenmanganwolframat**  $12(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 6\text{MnO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 45\text{WO}_3 \cdot 81\text{H}_2\text{O}$  aus Wolframit durch Behandlung mit  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HCl}$ , Lösen des unvollständig gewaschenen Rückstandes in  $\text{NH}_3$ , Abdampfen, Entfernen des auskrystallisirenden Ammoniumwolframates und Versetzen der Mutterlauge mit  $\text{HCl}$ ; feine Kryställchen. Die Lsg. zeigt nicht die gewöhnlichen Reaktionen des  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$  oder  $\text{W}$ , wohl aber nach Kochen mit Säuren oder Alkalien.

## Wolfram und Kobalt.

**Kobaltmetawolframate.**  $\text{CoW}_4\text{O}_{13} + 9\text{H}_2\text{O}$ , Quadratoctaëder (Scheibler, J. pr. 83. 317).

$\text{CoW}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Lefort, vergl. S. 639).

**Kobaltwolframate.**  $\text{Co}_3\text{W}_7\text{O}_{24} + 25\text{H}_2\text{O}$ , mikrokryst. oder zähflüssige Fällung (Gonzalez).

$\text{CoWO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Fällung mit  $\text{K}_2\text{WO}_4$ ; violett (Anthon, J. pr. 9. 344).

**Natriumkobaltwolframat**  $\text{Na}_6\text{Co}_2\text{W}_{12}\text{O}_{41} + 30\text{H}_2\text{O}$ , analog dem  $\text{Cu}$ -Salz; rosa, kryst. (Gonzalez).

## Wolfram und Nickel.

**Nickelmetawolframate.**  $\text{NiW}_4\text{O}_{13} + 8\text{H}_2\text{O}$ , monokline Prismen oder Tafeln (Scheibler, J. pr. 83. 273).

$\text{NiW}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Lefort, vergl. S. 639).

$\text{Ni}_3\text{W}_7\text{O}_{24} + 14\text{H}_2\text{O}$ , zusammenbackende Fällung (Anthon).

$\text{NiWO}_4$  durch Schmelzen von 2 Thln.  $\text{NiCl}_2$  mit 2 Thln.  $\text{NaCl}$  und 1 Thl. Natriumwolframat; braune, glänzende Kryst. (Schultze, A. 126. 56), SG. 6,8845 bei  $20,5^\circ$ , 6,8522 bei  $22^\circ$  (Clarke, Sill. Am. J. [3] 14. 281).

$\text{NiWO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  durch Fällung mit  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ . Hellgrün (Anthon).

## Wolfram und Chrom.

**Chromiwolframate.**  $\text{Cr}_2\text{W}_7\text{O}_{24} + 9\text{H}_2\text{O}$  aus Ammoniumparawolframat und kryst.  $\text{CrCl}_3$ ; hellgraues Pulver, nach dem Glühen strohgelb, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , aber lösl. in  $\text{CrCl}_3$  (Lotz, A. 91. 66).

$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{WO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Lefort, vergl. S. 639).

$\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3 + 20\text{H}_2\text{O}$  aus  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  und  $\text{CrCl}_3$ ; hellgrüne Fällung,  $13\text{H}_2\text{O}$  entweichen bei  $100^\circ$  (Lotz l. c.).

$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{WO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Lefort).

## Wolfram und Molybdän.

Versetzt man eine Lsg. von Molybdänchlorid mit Ammoniumwolframat, so erhält man eine äusserst intensiv purpurfarbene, konz., ganz undurchsichtige Flüss. Durch Salmiak fällt eine purpurfarbene, an der Luft weiter nicht mehr veränderliche Masse. Lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ . Eine verd. Lsg. entfärbt sich beim Stehen und enthält dann „wolframsaure Molybdänsäure“. Alkalien zersetzen sie unter Abscheidung von Molybdänhydroxyd (Berzelius).

## Wolframlegierungen.

Nach Bernoulli (P. A. 111. 573) legirt sich W mit Cu, Pb, Zn, Sb, Bi, Co, Ni nur bei gleichzeitiger Reduktion. Bei einem Gehalt der Legierungen von mehr als 10% W konnte er keine Reguli mehr erhalten.

**Wolframaluminium**  $\text{Al}_4\text{W}$ . Man schmilzt 15 Thle.  $\text{WO}_3$ , 30 Kryolith, 15 Al und 30 Thle. eines Gemisches von KCl und NaCl und extrahirt den Regulus mit HCl. Eisengraue, harte und spröde, kleine Prismen, SG. 5,58, unlösl. in kalten Säuren, lösl. in heisser HCl oder  $\text{HNO}_3$ , in heissem NaOH unter Zurücklassung von W (Wöhler und Michel, A. 115. 102).

100 Thle. Cu, 70 Thle. Ni, 5 Thle. W, 1 Thl. Al (Minargent) sollen eine silberähnliche, stahlharte Legirung geben (Allgem. deutsche polytechnische Z. 1873. 44).

**Platinoid**, eine dem Neusilber ähnliche Legirung. Man schmilzt Cu mit Phosphorwolfram, gibt dann Ni, Zn und den Rest Cu hinzu und schmilzt mehrmals um. Schön weiss, silberähnlich, sehr politurfähig. Elektrischer Widerstand ist 1,5 mal grösser als der eds Neusilbers und ändert sich zwischen  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  für je  $1^{\circ}$  um 0,0209 oder 0,022%, also nur etwa halb so stark als der des Neusilbers (Bottomley, vergl. Z. für. Elektrotechnik 3. 639).

**Wolframeisen, Wolframstahl** (vergl. bei Philipp, Hofman's Ind. 748). Nach Bernoulli (l. c.) ist Fe das einzige Metall, das sich leicht mit W legiren lässt, er erhielt bei 20% W im Tiegel unschmelzbare Massen. Berthier erhielt jedoch schon 1834 durch Glühen von Wolframerz mit Kohle höchst strengflüssige Legirungen mit 73,5% W und bei Zusatz von Hammerschlag gut schmelzbare mit 53% W. Wahrscheinlich ist hierbei der Mn-Gehalt des Erzes von Bedeutung. Technisch wurden W-reiche Legirungen dargestellt von Oxland (E. P. 1858) durch Glühen von mit HCl gereinigtem Wolframerz mit Kohle, in neuerer Zeit unter anderen von Biermann in Hannover. Guitot und Chavanne (1881 D. R. P.) glühten gefälltes Eisenwolframat mit Kohle. Man benutzt diese Legirungen zur Erzeugung des Wolframstahles, der auch direkt aus grauem Gusseisen und  $WO_3$  oder Wolframerz erhalten werden kann, wobei nach Bernoulli nur der mechanisch gebundene C zur Reduktion dient. Er kann auch im Bessemerv erfahren erhalten werden (Le Guen, C. r. 56. 593; 59. 786; 63. 967; 64. 619; 68. 592). Derzeit findet er sich auch unter dem Namen „Spezialstahl“ (von Muchet) im Handel und dient zur Herstellung sehr harter Werkzeuge, so z. B. der zum Schärfen von Stahlklingen dienenden Vorrichtungen. Im käuflichen Wolframstahl wurden bis zu 9% W (auch 3% Mn und etwas Sn) gefunden. Manchmal erhält er Zusätze von Ni oder Cr. (Ueber die technische Verwendbarkeit vergl. auch Le Guen [l. c.]; Caron, A. ch. [3] 68. 143; Heppe, Chem. C. 1887. 156 u. a.). W beeinflusst die Recalescenzerscheinungen des Stahles kräftiger als Mn (Osmond, C. r. 104. 985). Schneider (D. 256. 509) erhielt durch Behandlung von käuflichem, 28% W haltendem Wolframeisen mit HCl harte, spröde, unmagnetische Kryställchen mit 69,8% W und 4,1% C, ebenso aus weichem Wolframstahl ein ausserordentlich fein vertheiltes, schwarzgraues, fast Fe-freies W. Nach Gruner (C. r. 96. 197) scheint Wolframstahl angesäuertem  $H_2O$  besser zu widerstehen, als gewöhnlicher Stahl.

L. Haitinger.



U; AG. 239; W (2, 3), 4 (5), 6, 8.

Geschichtliches. U-Verbindungen wurden zuerst von Klaproth 1789 aus Pecherz und Uranglimmer isolirt und nach dem Planeten Uranus benannt. Erst 1840 wurde von Péligot der O-Gehalt des bis dahin für Metall gehaltenen  $\text{UO}_2$  erkannt und U rein dargestellt. Aus dem alten U (AG. 408 für  $\text{O} = 16$ ) wurden somit  $3\text{UO}$  (AG. 120). Von Mendelejeff (A. Spl. 8. 133) wurde 1872 U in eine Gruppe mit Cr, Mo, W gestellt und das AG. verdoppelt. Folgende Formeln entsprechen sohin gleichen Verbindungen.

Heute . . . . .	$\text{UO}_2$	$\text{U}_3\text{O}_8$	$\text{UO}_3$
vor 1872 . . . . .	$\text{UO}$	$\text{U}_3\text{O}_4$	$\text{U}_2\text{O}_3$
vor 1840 . . . . .	U	$\text{UO}$	$\text{U}_2\text{O}_3$

Aeltere Literatur: M. H. Klaproth (Crells A. 1789. [2] 387; Beiträge zur chem. Kenntniss der Mineralkörper 2. 197); Buchholz (Beiträge 1. 62; Gehl. A. 4. 17, 134); Richter (Neuere Geg. der Chem. 1. 1; 9. 36; Gehl. A. 4. 402); Laugier (J. Pharm. 9. 145); Lecanu (J. Pharm. 11. 279); Lecanu und Serbat (J. Pharm. 9. 141); Brande (Schw. 44. 1); Berzelius (P. A. 1. 359; J. 22. 112; Schw. J. 44. 191); Arfvedson (P. A. 1. 245; Schw. J. 44. 8); Péligot (A. ch. [3] 5. 5; 12. 549; 20. 329; [4] 17. 368; C. r. 12. 735; 22. 487; 42. 73; auch J. Pharm. 27. 525; A. 41. 141; 43. 255; 56. 230 und J. pr. 23. 494; 24. 442; 38. 152; 41. 398; 60. 183; 97. 256); Wertheim (J. pr. 29. 211); Ebelmen (A. ch. [3] 5. 189, auch A. 43. 286); Rammelsberg (P. 55. 318; 56. 125; 59. 1; J. pr. 29. 234; B. 5. 1003); Hermann (Ueber einige U-Verbindungen, Göttingen, J. 1861. 258); Drenkmann (Zeitschr. der ges. Naturwiss. 17. 113; J. 1861. 255); Remelé (J. 1865. 221); Guyard (Bl. [2] 1. 89); von neueren Arbeiten seien hier besonders hervorgehoben: Mendelejeff (A. Spl. 8. 133) und die Untersuchungen von Zimmermann (A. 204. 204; 213. 285; 216. 1 und 232. 273, letztere mitgetheilt aus dessen Nachlass von Alibegoff und Krüss).

Vorkommen. Findet sich selten in der Natur, am häufigsten als Uranin (Uranpecherz, Pechblende, Uraninit), welches gewöhnlich

als  $U_3O_8$  betrachtet wurde. Es enthält noch  $SiO_2$ , Fe, Ca, Mg, Sb, As, V, Cu etc., auch vielleicht Tl (Zimmermann, A. 232. 300) und Pb als wesentlichen Bestandtheil. Dem Uranin sind nahe verwandt: Bröggerit und Cleveit (Thoruranit). Ueber diese und Nivenit (J-haltend) vergl. Hidden und Macintosh (Sill. Am. J. [3] 38. 474). Blomstrand (siehe dessen ausführliche Abhandlung über natürliche Uranate, J. pr. [2] 29. 216) hält Uranin für Uranbleiorthouranat und berechnet die Analysen zu  $IV \overset{VI}{U}Pb(O_6 \overset{VI}{U}) + 1$  oder  $2 \overset{IV}{U}_3(O_6 \overset{VI}{U})_2$ . Rammelsberg (A. B. 1885. 95) bezieht es auf  $U_2O_5 = UO_2 \cdot O + UO_2$  (vergl. dagegen w. u. bei  $U_2O_5$ ). Von allen früheren Analytikern wurde jedoch übersehen, dass die Uranine, namentlich die Zr-, Th-, Ce-, La- und Y-haltenden, von amerikanischen Fundorten beim Lösen in HFl, HCl,  $H_2SO_4$  oder beim Schmelzen mit  $K_2CO_3$  manchmal bis nahe an 3% N entwickeln (Hillebrand, Sill. [3] 38. 329; 40. 384). Hydratische Zersetzungsprodukte des Uranins sind wohl Gummit, Eliasit, Pillinit, Uranosphärit (Uran und Wismuthoxyd). Sulfate sind Johannit, Uranvitriol, Uraconit, Zippeit, Medjdit, Uranochalcit. Phosphate: Uranit, Kalkuranglimmer, Autunit  $Ca(UO_2)_2P_2O_8 + 10(8)H_2O$ ; Uranocircit  $Ba(UO_2)_2P_2O_8 + 8H_2O$ ; Kupferuranit, Torbernit, Chalkolith  $Cu(UO_2)_2P_2O_8 + 8H_2O$ . Arseniate: Trägerit; Walpurgin (mit Bi); Uranospinit  $Ca(UO_2)_2As_2O_8 + 8H_2O$ ; Zeunerit  $Cu(UO)_2As_2O_8 + 8H_2O$ . Uranothallit, Liebigit sind Urancalciumkarbonate, Voglit ebenso mit Cu. Uranophan und Uranotil sind Urancalciumsilikate. Endlich enthalten noch viele Ti-, Ta- und Th-Mineralien U. Ueber die von Lokyer (C. r. 86. 317) gezeigte Koinzidenz der Linien des U mit solchen des Sonnenspectrums vergl. auch Hutskins, Halden (Phil. Mag. [5] 24. 325).

**Darstellung.** Man schichtet in einem Porzellantiegel Na, KCl,  $UCl_3$ , KCl, setzt diesen mit Kohle in einen grösseren Graphittiegel und erh. zu heller Rothglut. Man achte, dass Feuchtigkeit und beim Abkühlen Luftzutritt ausgeschlossen ist (Péligot, A. ch. [4] 17. 368). Quantitative Ausbeuten erzielte Zimmermann (A. 116. 14) durch Anwendung eines (zuerst von Nilson und Pettersson [B. 11. 383] zur Darstellung von Be benutzten) verschraubbaren Eisencylinders, der mit NaCl, 3 bis 4 Thln. Na, NaCl, 10 Thln.  $UCl_3$ , NaCl beschickt und im Holzkohlenfeuer auf dunkle Rothglut oder zur Erzielung geschmolzenen U auf Weissglut erh. wurde. Zur Entfernung von unverändertem Na etc. wird die Schmelze erst mit Alk., dann mit  $H_2O$  behandelt.

**Eigenschaften.** Grauschwarzes Pulver oder silberglänzende, geschmolzene Masse, etwas hämmerbar, nahe stahlhart. SG. 18,685 bei  $14^\circ$  (18,4 Péligot), SW. 0,02765. Oxydirt sich namentlich im pulverförmigen Zustande schon bei relativ niedriger T., läuft stahlblau an. Bei mässigem Erhitzen an der Luft bildet sich unter lebhaftem Erglühen eine voluminöse Hülle von Oxyd, das pulverförmige verbrennt schon bei 150 bis  $170^\circ$  mit grossem Glanze. In Cl verbrennt es unter starker Licht- und Wärmeentwicklung zu  $UCl_4$ , in Br-Dampf entsteht allmählich  $UBr_4$ . Verbrennt auch im S-Dampf zu  $US_2$ . Lösl. in verd.  $H_2SO_4$ , HCl; von  $HNO_3$  und konz.  $H_2SO_4$  wird nur pulverförmiges U leicht angegriffen. Essigsäure, KOH,  $NH_3$  sind

ohne Wirkung. Sn-, Pt-, Au-, Cu-, Hg-, Ag-Salze werden zu Metall reduziert (Zimmermann l. c., vgl. auch Péligot).

Atomgewicht. Meyer-Seubert (AG. der Elemente 1883) zählte U unter jene Elemente, deren AG. noch ganz unsicher bestimmt ist. Vorläufig adoptirte er 239,8. Einige vorliegende Bestimmungen ergaben nach seinen Neuberechnungen folgende Werthe. Die Umwandlung von

UCl <sub>4</sub> in U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> und Bestimmung des Cl (Rammelsberg, P. 55. 1318; 56. 125)	250,7
UCl <sub>4</sub> in AgCl (Péligot, A. ch. [3] 5. 12)	236,7
ebenso (Rammelsberg l. c.)	241,0
UCl <sub>2</sub> in U <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (! vergl. U <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) (Rammelsberg l. c.)	241,0
UO <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) + H <sub>2</sub> O in UO <sub>2</sub> (Ebelmen, A. ch. [3] 5. 191)	237,17
CO <sub>2</sub> :U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> aus Oxalat (Péligot, A. ch. [3] 20. 341)	239,85
UO <sub>2</sub> Na(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> in U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (Wertheim, J. pr. 29. 207)	233,5

Die neueren Untersuchungen von Zimmermann (A. 232. 273) ergaben die Nichtexistenz von U<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und aus der Relation UO<sub>2</sub>:U<sub>2</sub>O<sub>3</sub> für U 239,02 (scheinbares Gewicht) oder 238,75 (für Wägungen im Vakuum), ferner aus der Umwandlung von NaUO<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub> in Na<sub>2</sub>UO<sub>4</sub> die Zahl 238,9 (scheinbares Gewicht), wonach man in runder Zahl setzen kann U = 239, welche Zahl auch hier zur Berechnung der procentischen Zusammensetzung der U-Verbindungen benutzt wurde.

Werthigkeit. Aus den gut definirten Oxyden UO<sub>2</sub> und UO<sub>3</sub> würde sich eine scheinbare Valenz von 4 oder 6 ergeben, aus der allerdings nur im hydratischen Zustande bekannten Verbindung UO<sub>4</sub> die Zahl 8. Die D. des UCl<sub>4</sub> weist auf die Quadrivalenz hin. Ob das U in UCl<sub>3</sub> wirklich fünfwerthig fungirt, lässt sich nicht entscheiden, da diese Verbindung sehr leicht zu UCl<sub>4</sub> und Cl dissociirt.

Zur quantitativen Bestimmung wird U gewöhnlich als UO<sub>2</sub> oder U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (vergl. Zimmermann, A. 232. 209) gewogen, auch können durch Zn in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. reduzierte Uranylverbindungen mit KMnO<sub>4</sub> titirt werden, wobei der O-Verbrauch der Ueberführung von UO<sub>2</sub> in UO<sub>3</sub> entspricht (Bëlohoubek, J. pr. 99. 231; vergl. Zimmermann).

Physiologische Wirkung. U-Salze erzeugen parenchymatöse Nephritis ähnlich wie As, Hg, P (Chittenden v. Lambert, Z. für Biologie 25. 513), subkutan wirken sie schon bei 0,5 bis 2 mg per Kilo Körpergewicht bei Kaninchen oder Hunden lethal (vergl. Woroschilsky, Ch. C. 1890. II. 453; 1891. I. 368).

Anwendung. O-Verbindungen des U (hauptsächlich Natriumuranat, Urangelb) werden benutzt, um Glas gelbgrün zu färben (Canarien-, Annaglas). Das unter der Glasur auf Porzellan aufgetragene „schwarze Oxyd“ (vergl. bei U<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), auch reines, geglühtes Uranin dient als schwarze Farbe.

## Uran und Sauerstoff.

Oxydische Uranverbindungen werden im Grossen namentlich in Joachimsthal gewonnen. Man röstet Uranpecherz mit durchschnittlich 40 bis 50%  $U_3O_8$  zunächst für sich, dann nochmals mit 15%  $Na_2CO_3$  und 2%  $NaNO_3$ , bis die Masse braungelb ist, extrahirt mit heissem  $H_2O$  Na-Salze von U, Mo, W, As und rührt mit  $H_2O$  und etwa 44% konz.  $H_2SO_4$  und etwa 4%  $HNO_3$  an. Die von ungelöstem  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaSO_4$  etc. getrennte Lauge wird mit Sodalsg. übersättigt und die goldgelbe Lsg. zur Entfernung gelöster Spuren von Ca, Fe aufgeköcht. Aus dem Filtr. gewinnt man durch vorsichtige Neutralisation mit  $H_2SO_4$  „Uran gelb“ oder durch Kochen mit  $NaOH$  „Uran gelb orangefarbig“, auch durch Zusatz von  $NH_4Cl$  „Uran oxyd“ (welches  $NH_3$  enthält). Durch Glühen des letzteren „schwarzes Uran oxydul oxyd“ (Patera, Hoffmann's Ber. 1875. [1] 836, vergl. auch Patera, A. W. 1849. 353; 1853. Nov.).

Nach Ebelmen (A. 43. 286) kann man Uranin erst mit verd.  $HCl$  extrahiren, dann mit C heftig glühen und das so erhaltene  $UO_2$  nochmals mit konz.  $HCl$  extrahiren. Das gereinigte Erz wird mit  $HNO_3$  zersetzt, die Lsg. nach Abdampfen auf dem Wasserbade mit  $H_2S$  gereinigt und mit Oxalsäure gefällt. Das Oxalat wird mit kochendem  $H_2O$  gewaschen, geglüht und in  $HNO_3$  gelöst. — Wertheim (J. pr. 29. 210) empfiehlt zur Reinigung die Umwandlung in die gut kryst. und wlös. Acetate durch Digestion des durch Erhitzen zersetzten Nitrates mit Essigsäure. — Péligot (A. 43. 255) zersetzt Uranin mit  $HNO_3$  und reinigt das Nitrat durch Umkryst. aus  $H_2O$  und aus Ae. — Man digerirt die Blende mit  $H_2SO_4$  und etwas  $HNO_3$ , raucht ab (vergl. auch Gisecke, J. pr. 55. 445; D. 124. 355), extrahirt mit  $H_2O$ , reinigt die Lsg. mit  $H_2S$ , und fällt die oxydirte Lsg. mit  $NH_3$ . Der gewaschene, namentlich Fe- und U-haltende Niederschlag wird mit Ammoniumkarbonat digerirt, die heiss abfiltrirte Lsg. gibt beim Erkalten Uranammoniumkarbonat, die Mutterlauge wird durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelammonium von Co, Ni, Zn befreit, durch anhaltendes Kochen Uranhydroxyd abgeschieden, dieses gewaschen, geglüht und zur Entfernung von Ca, Mg und etwas U mit  $HCl$  extrahirt (Wöhler, Mineralanalyse. Göttingen 1861).

Gewinnung aus  $H_3PO_4$ -haltenden Rückständen. Man kocht mit Ueberschuss von  $Na_2CO_3$  und versetzt ohne zu filtriren mit  $MgSO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $NH_3$ , filtr., kocht mit  $HCl$ , bis alle  $CO_2$  vertrieben, fällt mit  $NH_3$ , löst nach Auswaschen in  $HNO_3$  und kryst. (Laube, Z. für angew. Ch. 1889. 475). — Man versetzt die saure Lsg. mit  $Fe_2Cl_6$  und Ueberschuss von  $Na_2CO_3$ , filtr. etc. (Reichardt, Fr. 8. 116). — Man entfernt die  $H_3PO_4$  durch Behandlung mit Sn und  $HNO_3$  (Heintz, A. 151. 216; Savory, Ch. N. 48. 251), durch Glühen mit  $K_2CO_3$  und Kohle (Strohmer, Fr. 17. 84). — Knop (Ch. C. 1865. 161) empfahl Fällung des U aus saurer Lsg. durch  $K_4Fe(CN)_6$  und etwas Leimls. und Zersetzen des Niederschlags mit wenig  $NaOH$ .

Reinigung nach Zimmermann (A. 213. 288). Man löst käufliches Hydroxyd in  $HCl$ , entfernt durch  $H_2S$  As etc., versetzt mit

$\text{NH}_3$  und Ammoniumkarbonat, übersättigt mit Schwefelammonium, filtr., säuert mit  $\text{HCl}$  an und fällt nach Wegkochen der  $\text{CO}_2$  mit  $\text{NH}_3$  und Schwefelammonium. Hierauf wird auf dem Wasserbade erw., bis der grösste Theil des Schwefelammonium zersetzt ist, filtr., der Niederschlag gut gewaschen und über dem Gebläse heftig geglüht. Das  $\text{U}_3\text{O}_8$  wird in  $\text{HNO}_3$  gelöst, filtr., zur Kryst. gebracht, die Kryst. werden in Ae. aufgenommen, die Lsg. filtr., abgedampft und der Rückstand geglüht. Letztere Umwandlung in Nitrat und Reinigung desselben mit Ae. wird eventuell nochmals wiederholt.

**UO** und  **$\text{U}_3\text{O}_4$** . Die von Guyard (Bl. [2] 1. 89) dargestellten, diesen Oxyden entsprechenden Verbindungen existiren nicht (Zimmermann, A. 213. 301).

**$\text{U}_2\text{O}_3$** . Ein Hydrat dieses Oxyds wird aus  $\text{UCl}_3$  durch  $\text{KOH}$  als brauner, rasch grün werdender Niederschlag abgeschieden.

## Urandoxyd.

### U r a n o x y d u l.

$\text{UO}_2$ ; MG. 271,72<sup>1)</sup>; 100 Thle. enthalten 88,22 U und 11,78 O.

**Bildung und Darstellung.** Wurde bis 1841 für metallisches U angesehen. Entsteht beim Glühen von U-Verbindungen unter reduzierenden Einflüssen, nach Zimmermann (A. 232. 283) durch blosses Glühen von  $\text{U}_3\text{O}_8$  (dem durch Glühen in O entstehendem Oxyde) in indifferentem Gasstrom. — Man glüht  $\text{U}_3\text{O}_8$  in H (Arfvedson, Lecanu) mit S (Ebelmen), mit S und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Hermann, J. 1861. 258); mit 0,05 Kohle (Buchholz), mit Blut (Richter), mit Oel (Klaproth), mit Oxalsäure (Wertheim, J. pr. 29. 211), mit K, Na (Gay-Lussac, Thénard). — Man glüht Uranyloxalat bei Luftabschluss (Berzelius) oder im H-Strom (Péligot, Ebelmen). — Man glüht Kaliumuranylchlorid (Péligot) oder mit  $\text{NaCl}$  gemischtes Uranylammoniumchlorid bei Luftabschluss und extrahirt mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Wöhler, A. 41. 345). — Wird nach Ditte (C. r. 91. 117) leicht durch Befeuchten von  $\text{U}_3\text{O}_8$  mit  $\text{HFl}$  und darauffolgendes Glühen erhalten. Man erh. Uranphosphat mit 3 Thln.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 3 Thln.  $\text{KCN}$  bis zum Schmelzen und extrahirt mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Rose, Traité de chim. anal. Paris. 2. 728). — Man schmilzt Uranoxydnatron mit S und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und extrahirt mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Hermann l. c.).

**Eigenschaften.** Zimmtbraunes, pyrophorisches Pulver (aus Oxalat) oder, wenn bei hoher T. bereitet, kupferroth, metallglänzend und nicht pyrophorisch. SG. 10,15 (Péligot). Wenn durch Reduktion mit Kohle bereitet, mikroskopische, eisengraue Nadeln. — SG. 6,44 (Klaproth), 6,94 (Richter), 9,0 (Buchholz). Spez. Wärme 0,0619 (Regnault, A. ch. 73. [1839]). Unlös. in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HCl}$  oder verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , doch lösl. in  $\text{HNO}_3$  und beim Kochen in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . In konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur bei Gegenwart von etwas  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. (Rose). Das

<sup>1)</sup> Minimum.

aus Oxalat oder  $U_3O_8$  und S, nicht aber das durch Glühen von Kalium-uranylchlorür erhaltene, löst sich in  $AgNO_3$  unter Abscheidung von Ag zu  $UO_2NO_3$  (Ebelmen). Es wird dabei erst  $Ag_2O$  und eine grüne Lsg. gebildet, welche weiterhin unter Reduktion des  $Ag_2O$  zu Ag gelb wird (Isambert, C. r. 80. 1087). — Beim Glühen in O entsteht  $U_3O_8$  (s. d.), es verbrennt im Knallgas unter Funkensprühen (Clarke, Gilb. A. 62. 353). Im  $H_2O$ -Dampf geglüht, gibt es  $U_3O_8$  (Regnault, A. ch. 62. 358). Beim Glühen in Cl entsteht  $UO_2Cl_2$ , wenn mit Kohle gemischt,  $UCl_4$  und  $UCl_5$ , analog  $UBr_4$ . —  $H_2S$  verändert es nicht (Arfvedson), auch nicht mit  $CS_2$  beladene  $CO_2$ , reiner  $CS_2$ -Dampf gibt  $UO_2US_2$ . K lässt sich über  $UO_2$  abdestilliren (Plantamour, J. pr. 23. 230).

Durch Reduktion von Uranylsalzen mit Zn und HCl entstehen Uranosalze, die nach Zimmermann (A. 216. 10) folgende, event. zur Erkennung dienende Fällungen geben: durch KOH, NaOH hellgrün, an der Luft braun und schliesslich gelb werdend; durch  $K_2CO_3$  weingrün; durch  $KHCO_3$  weingrün, im Ueberschuss lösl., dann aber beim Erwärmen unter partieller Oxydation wieder ausfallend; durch  $(NH_4)_2S$  hellgrün, rasch dunkelbraun und beim Kochen schwarz werdend; durch  $K_4Fe(CN)_6$  gelbgrün, an der Luft roth werdend; durch  $K_3Fe(CN)_6$  allmählich roth. Weinsäure verhindert die Fällung durch KOH,  $NH_3$ ,  $(NH_4)_2S$ . Uranoverbindungen sind meist dunkelgrün; ihre Lsg. zeigt charakteristische Lichtabsorptionen (Zimmerman, A. 213. 285).

**Schwarzes Uranoxyduloxyd**  $U_2O_3$ , Deutoxyde d'uranium Péligot's, ist ein Gemenge von  $U_3O_8$  und  $UO_2$  in variablen Verhältnissen, entsteht aus  $U_3O_8$  durch theilweise Dissociation (vergl. Zimmermann, A. 232. 273). Regnault fand die spez. Wärme eines schwarzen Oxydes = 0,062.

### Uranuranat.

Olivengrünes Uranoxyduloxyd (Tritoxyde d'uranium Péligot's).

$U_3O_8(UO_2 + 2UO_3)$ ; MG. 847,08 <sup>1)</sup>; 100 Thle. enthalten 84,88 U und 15,12 O.

Vorkommen vergl. bei Uranin.

Zur Darstellung glüht man U oder eine zersetzliche U-Verbindung an der Luft, schliesslich im O-Strome und lässt in diesem erkalten. Auch wenn völlig rein von variabler Farbe, olivengrün bis schwarz, doch ist der Strich immer grün (Zimmermann, A. 283, 232. vergl. dort auch ältere Angaben). SG. 7,193 (Karsten), 7,31 (Ebelmen). Spez. Wärme 0,07979 (Donath, B. 1879. 742). Gibt beim Erhitzen in indifferentem Gas, in geringem Masse auch in Luft etwas O ab und verwandelt sich in ein Gemenge von  $U_3O_8$  und  $UO_2$  von konstanter Zusammensetzung. Bei längerem Erhitzen in  $CO_2$  oder N bleibt reines  $UO_2$  zurück (Zimmermann). Weniger lösl. in verd. HCl oder  $H_2SO_4$ , am leichtesten in mit wenig  $H_2O$  verd.  $H_2SO_4$  (Rose), auch in  $HNO_3$ . Konz.  $H_2SO_4$ , ebenso HCl bei 180 bis 200°

<sup>1)</sup> Minimum.

lösen es zu Uranyl- und Uranosalz, entsprechend:  $U_3O_8 = UO_2 + 2UO_3$  (Zimmermann, A. 332. 287). Mit  $AgNO_3$  und  $H_2O$  wird langsam Ag abgeschieden (Isambert, C. r. 80. 1087). H, S, C, K, Na reduzieren es beim Erhitzen zu  $UO_2$ .  $CS_2$ -Dampf bildet  $US_2 \cdot UO_2$ .

$U_3O_8 \cdot 6H_2O$  entsteht durch freiwillige Oxydation des aus  $UCl_4$  und  $NH_3$  erhaltenen Niederschlages; grünschwarz (Rammelsberg). Ähnliche Fällungen wurden auch direkt aus den Lsgn. von  $U_3O_8$  in Säuren erhalten, oxydiert sich an der Luft (Berzelius).

## Urantrioxyd.

### Uranoxyd, Uransäure.

$UO_3$ ; MG. 287,68<sup>1)</sup>; 100 Thle. enthalten 83,31 U und 16,69 O.

Entsteht durch vorsichtiges Erhitzen von Uranhydroxyd oder Uranylammoniumkarbonat auf 300° (Ebelmen, A. ch. [3] 5. 199). Man erh. Uranylhydrat vorsichtig, zuletzt im Oelbade auf 250° (Jacquelin, Pharm. Centr. 1845. 193); ziegelrothes Pulver, gibt bei Glühen O und  $U_3O_8$  (Ebelmen), scheint im Porzellanofen etwas flüchtig zu sein (Elsner, J. 1866. 35). Verhalten zu flüss. HCl Gore (Phil. Mag. [4] 29. 541).

**Uransäure**  $UO_3 \cdot H_2O = UO_2(OH)_2$  mit 94,11  $UO_3$  und 5,89  $H_2O$ , entsteht beim Erhitzen von  $UO_2NO_3$  auf dem Sandbad bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen und Auskochen mit  $H_2O$  zur Beseitigung von etwas unlösl. basischem Salz (Berzelius (Berz. J. 24. 118). — Man verdampft eine Lsg. von  $UO_2NO_3$  in absolutem Alk. und wäscht die bei der spontanen Oxydation des Alk. ausfallende, gelbe Masse mit  $H_2O$  (Malagutti, A. ch. [3] 9. 463). — Entsteht auch beim Stehen von Uranyloxalat mit  $H_2O$  im Sonnenlicht, wobei Oxalsäure in  $CO_2$  und CO zerfällt. Hält dann lufttrocken 1  $H_2O$  mehr, das aber schon im Vakuum oder bei 100° entweicht. — Ebenso durch langes Stehen des aus Uranylammoniumkarbonat durch Kochen ausfallenden  $NH_3$ -haltenden Niederschlages (Ebelmen l. c.). — Durch Erhitzen von  $U_3O_8$  mit  $KClO_3$  bis zum beginnenden Schmelzen und Auskochen mit  $H_2O$ . So dargestellt enthielt es noch 1  $H_2O$  und war K-frei (Drenkmann, J. 1861. 256).

Gelbes Pulver, SG. 5,926 bei 15° (nach Malagutti l. c.), absorbiert heisse  $CO_2$  an der Luft und reagiert sauer auf Lackmus. Gibt bei 300°  $UO_3$ , beim Glühen  $U_3O_8$  (Ebelmen, Malagutti beobachteten immer Reduktion).

**Lösliches**  $UO_3 + xH_2O$ . Versetzt man Uranylsalz mit Zucker und überschüssiger Kalilauge, so gibt die tieforange gelbe, klare Lsg. im Dialysator alles bis auf  $UO_3$  und Zucker ab (Graham, A. 121. 52).

$UO_3$  vereinigt sich mit sauren und basischen Oxyden. Mit Säuren entstehen vorwiegend Salze der Formel  $UO_2R_2$ , also eigentlich basische Salze, die aber sauer gegen Lackmus reagieren. Da die Gruppe  $UO_2$  in ihnen die Funktionen des Metalls in den gewöhnlichen Metallsalzen erfüllt, bezeichnet man dieselbe mit dem Namen Uranyl, die Salze als Uranylsalze.

<sup>1)</sup> Minimum.

Uranate sind die Verbindungen von  $\text{UO}_3$  mit Basen, meistens  $\text{M}_2\text{UO}_4$  oder  $\text{M}_2\text{U}_2\text{O}_7$  (Diuranate) entsprechend. Sie entstehen durch Glühen von U-Verbindungen mit Basen und O oder durch Fällung von Uranylsalzen mit starken Basen. Kryst. wurden sie von Zimmermann durch Glühen von  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{KCl}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , von Ditte durch Schmelzen von  $\text{U}_3\text{O}_8$  mit Chloriden, eventuell unter Zusatz vom Chlorat erhalten. Durch Säuren können aus Uranaten Uranylsalze gewonnen werden.

**Erkennung der Uranylsalze:**  $\text{KOH}$  und  $\text{NaOH}$  geben gelbe Niederschläge, auch bei Gegenwart von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , nicht bei Gegenwart von Weinsäure oder Zucker. Karbonate geben gelbe Niederschläge, lösl. im Ueberschuss, namentlich von  $\text{KHCO}_3$ , die Lsgn. sind intensiv gelb.  $\text{BaCO}_3$  fällt schon in der Kälte.  $\text{H}_2\text{S}$  fällt nicht (reduziert auch nicht, Zimmermann, A. 216. 13) wohl aber  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Bei Gegenwart von Mercurosalzen werden Uranylsalze durch  $\text{H}_2\text{S}$  reduziert (Formanek, A. 257. 115). Der braunrothe Niederschlag von  $\text{UO}_3\text{S}$  zersetzt sich bei gelindem Erwärmen in  $\text{UO}_2$  und  $\text{S}$ , ist unlösl. im Ueberschuss von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  oder  $\text{NH}_3$ , lösl., wenn Karbonat zugegen.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  fällt in essigsaurer nicht in salzsaurer Lsg., Oxalsäure nur in konz. Lsg.,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  beim Kochen. Sehr charakteristisch ist der braunrothe Niederschlag mit  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  (noch 0,00001 U-Salz bewirkt Färbung), lösl. in  $\text{HCl}$ , auch in Ammoniumkarbonat; ferner die braunrothe Fällung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  nach Zusatz von Alk. noch bei 0,25 mg U (Fairlay, Ch. N. 62. 227). Uranylsalze färben Curcumapapier braunroth (noch bei 1:1000 bei Nitrat, noch bei 1:10000 nach Zimmermann, A. 194. 224). Aus neutralen Lsgn. scheidet  $\text{Mg}$  unter H-Entwicklung  $\text{UO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ab, das sich rasch oxydirt (Maak, Verhalten des  $\text{Mg}$  und  $\text{Al}$  zu Salzlsgn. Göttingen 1862). Mit  $\text{Zn}$  und  $\text{HCl}$  geben sie schliesslich  $\text{UCl}_3$ , durch  $\text{Zn}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird jedoch die Reduktion nur bis zum Uranosalz (Reaktionen desselben siehe bei  $\text{UO}_2$ ) geführt (Zimmermann, A. 213. 300).  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  wird durch  $\text{HgO}$  vollständig gefällt,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  nur nach Zusatz von Chloriden (Alibegoff, A. 233. 143). Bei der Elektrolyse geben Uranylsalze am —Pole Hydrat von  $\text{U}_3\text{O}_8$  (Smith, B. 1880. 751). Sie sind namentlich bei Gegenwart von reduzierenden Substanzen lichtempfindlich und geben Uranosalze (vergl. Nièpce de St. Victor, C. r. 46. 448; 47. 1002; 49. 368, 815; Hagen, A. B. 1858. 290; Bolton, Sill. Am. J. [2] 48. 206; Seekamp, A. 112. 113 und Ebelmen). Faraday (P. A. 70. 37) fand  $\text{UO}_3$  nicht magnetisch,  $\text{UO}_2$  schwach magnetisch.

Uranylsalze sind gelb oder gelbgrün mit grüner Fluoreszenz, sie geben charakteristische Absorptionsspectren, welche von denen der Uranosalze verschieden sind, vergl. Morton und Bolton (Ch. N. 28), Vogel (B. 8. 1535; 11. 915), Zimmermann (A. 213. 285 und hiemit Vogel, Prakt. Spectralanalyse 1889. 272), ferner Hagenbach (P. A. 156. 396) und über die Phosphoreszenz und Fluoreszenzspectren der Uranylsalze namentlich E. Becquerel (C. r. 75. 296; 88. 1237; A. ch. [4] 27. 339); H. Becquerel (C. r. 101. 1252); über die Fluoreszenz des U-Glases Lommel (P. A. [2] 3. 113). Ueber Absorptionsspectrum Uhaltenden Zirkones: Sorby (Proc. R. Soc. 18. 197).

**Urantetroxyd**  $\text{UO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{UO}_6 \cdot 2\text{UO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ , Fairley, Soc. 31. 1, 127;  $\text{UO}_2(\text{OH})_4$  (?), Alibegoff, A. 233. 123) entsteht durch



Versetzen von Uranylacetat oder -Nitrat mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Trocknen des Niederschlags bei  $100^\circ$  (Fairley) oder im Exsiccator (Alibegoff). Lufttrocken  $\text{UO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  (Fairley). Alkali-, Calcium- und Baryumsalze auch freie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verhindern die Bildung. Fairley erhielt durch langes Stehen viel  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltender Lsg. noch  $\text{UO}_4$ . Dieses  $\text{H}_2\text{O}$ -freie  $\text{UO}_4$  konnte Alibegoff (l. c.) nie erhalten, auch  $\text{UO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  hat inkonstante Zusammensetzung, dagegen ist  $\text{UO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  ziemlich beständig, verändert sich nicht bei langem Stehen, ist aber äusserst hygroskopisch. Hellgelbes Pulver, zersetzt sich langsam oberhalb  $115^\circ$ , bei raschem Erhitzen verglimmt es. Mit KJ werden 2J abgeschieden (Zimmermann, A. 232. 322).

[ $\text{UO}_5$ .] Ueber eine diesem Oxyde angeblich entsprechende Ag-Verbindung von Guyard (Bl. [2] 1. 95) vergl. Alibegoff (A. 232. 125).

[ $\text{UO}_6$ ;  $\text{H}_4\text{UO}_8$ .] Diesem Oxyde kann man die äusserst zersetzlichen Peruranate Fairley's (vergl. bei U und K, Na,  $\text{NH}_4$ ) zu Grunde legen, auch  $\text{UO}_4$  ist als Uranylperuranat  $(\text{UO}_2)_2\text{UO}_8$  aufgefasst worden.

## Uran und Chlor.

### Urantrichlorid.

#### Uransubchlorür.

$\text{UCl}_3$ ; MG. 345,91<sup>1)</sup>; 100 Thle. enthalten 69,25 U und 30,75 Cl.

Entsteht durch Erhitzen von  $\text{UCl}_4$  in trockenem H (Péligot, A. ch. [3] 5. 20; A. 43. 266), in Lsg. durch anhaltende Reduktion von Uranylsalzen mit Zn und HCl (Zimmermann, A. 213. 300). Braunrothe, aus Fäden bestehende Masse, wenig flüchtig, sehr llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , damit eine rothe, alsbald unter H-Entwicklung grün werdende Lsg. bildend. Die rothe Lsg. gibt mit  $\text{NH}_3$  eine braune Fällung, die unter H-Entwicklung rasch grün wird (Péligot, Zimmermann, A. 216. 12). Absorptionsspectrum der Lsg. (Zimmermann, A. 213. 320).

### Urantetrachlorid.

#### Uranchlorür.

$\text{UCl}_4$ ; MG. 381,28; 100 Thle. enthalten 62,82 U und 37,18 Cl.

Entsteht durch Verbrennen von U in Cl. Man glüht ein Gemenge eines Uranoxydes mit Kohle im Cl-Strom (Péligot, A. 43. 258). Dabei entsteht auch  $\text{UCl}_3$  (s. d.), weshalb man das Produkt noch im  $\text{CO}_2$ -Strom stark erh. (Zimmermann, A. 216. 8). In Lsg. durch Reduktion von in HCl gelöstem Ammoniumuranat mit Zn oder (Arendt und Knop, Ch. C. 1857. 164) Cu unter Zusatz von etwas  $\text{PtCl}_4$ . Man kocht  $\frac{1}{4}$  Stunde, verd. mit  $\text{H}_2\text{O}$ , filtr. von  $\text{CuCl}_2$  ab, reinigt mit  $\text{H}_2\text{S}$  und verjagt diesen durch längeres Kochen. Dunkelgrüne, tesserale

<sup>1)</sup> Minimum.

Octaëder, sublimirt beim Glühen mit rothem Dampfe (Péligot l. c.), dessen SG. 13,3 der Formel  $\text{UCl}_4$  entspricht (Zimmermann l. c.). Gibt an der Luft Nebel von  $\text{HCl}$  und löst sich unter Erwärmung in  $\text{H}_2\text{O}$  zu grüner Lsg. (Péligot); diese ist luftbeständig (oxydirt sich aber bei Gegenwart von  $\text{FeCl}_3$ ) und wird durch Kochen mit viel  $\text{H}_2\text{O}$  vollständig gefällt (Knop und Arendt). Beim Verdunsten entweicht  $\text{HCl}$ , es bleibt ein amorpher, hygroskopischer, anfangs ganz in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Rückstand. Gibt mit Metallchloriden Doppelsalze (Péligot).

### Uranpentachlorid.

$\text{UCl}_5$ ; MG. 416,65<sup>1)</sup>; 100 Thle. enthalten 57,47 U und 42,53 Cl.

Entsteht bei Darstellung von  $\text{UCl}_4$  neben diesem in nadelförmigen Kryst. oder — bei raschem Cl-Strom — als sehr leicht bewegliches, braunes Pulver. Flüchtiger als  $\text{UCl}_4$ , zerfällt beim Erhitzen (in Cl oder  $\text{CO}_2$ ) in  $\text{UCl}_4$  und Cl. In  $\text{CO}_2$ -Gas beginnt die Dissociation bei 120° und ist vollständig bei 235°. Aeusserst hygroskopisch, löst sich unter Zischen in  $\text{H}_2\text{O}$ . Beim Erhitzen in  $\text{NH}_3$  scheint eine N-haltende Verbindung zu entstehen (Roscoë, B. 7. 1133).

$\text{UCl}_5 \cdot \text{PCl}_5$  entsteht durch anhaltendes Erhitzen von  $\text{UO}_3$  mit überschüssigem  $\text{PCl}_5$  im zugeschmolzenen Rohr; amorphe, gelbe Masse (Cronander, J. 1873. 222).

Uranylchlorid  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  mit 69,95 U, 9,34 O, 20,70 Cl entsteht durch Glühen von  $\text{UO}_3$  in Cl als gelbe, kryst., leicht schmelzbare Masse. Wenig flüchtig mit gelbem Dampfe. Gibt mit K erh. KCl und  $\text{UO}_3$  (Péligot).

$\text{UO}_2\text{Cl}_2 + x\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Lösen von  $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in  $\text{HCl}$  oder Oxydation von  $\text{UCl}_4$  mit  $\text{HNO}_3$ ; gelbgrüne Kryst. (Tafeln, Klaproth). Llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk., Ae. Gibt bei der Elektrolyse  $\text{UO}_3$  und Cl (Hittdorf).

$\text{UO}_2\text{Cl}_2 + 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  entsteht durch Lösen von  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  in Ae. und Verdunsten; warzenförmig gruppirte, gelbe Nadeln. Verliert allen Ae. nur unter tiefgehender Zersetzung (Regelsberger, A. 227. 119).

$2\text{KCl} + \text{UO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  aus Kaliumuranat und sehr überschüssiger  $\text{HCl}$  (Péligot, A. 43. 279) oder aus  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  und überschüssigem KCl, dann von mitkrystallisirendem KCl mechanisch zu trennen (Berzelius, P. A. 1. 366). Dicke Tafeln (gemessen, de la Provostaye, A. ch. [3] 6. 165). Verliert leicht  $\text{H}_2\text{O}$  und etwas über 100° auch  $\text{HCl}$ , beim Glühen schmilzt es, verliert Cl und hinterlässt kryst.  $\text{UO}_3$  und KCl. Llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , die Lsg. dissociirt (Péligot). Die mit Oxalsäure versetzte Lsg. ist nicht lichtempfindlich wie das analoge Fluorid (Bolton).

$2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{UO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , sehr zerfliessliche Rhomboëder (Péligot l. c.).

### Uran und Brom.

Urantribromid, Uransubbbromür,  $\text{UBr}_3$  mit 49,97 U und 50,03 Br. Entsteht, wenn man anhaltend H über schmelzendes  $\text{UBr}_4$  leitet; dunkelbraune Nadeln, sehr schwer flüchtig, wird auch durch höheres und

<sup>1)</sup> Minimum.

längeres Erhitzen in H nicht weiter reduziert. Sehr hygroskopisch, löst sich unter Zischen in  $H_2O$ . Die rothe Lsg. zeigt ein ähnliches Absorptionsspectrum wie  $UCl_3$ , sie wird an der Luft schmutzigroth, dann grün (Uranosalz) (Alibegoff, A. 233. 119, auch A. 216. 5).

**Urantetrabromid**  $UBr_4$  mit 42,83 U und 57,17 Br. Man erh. zuvor mit Zucker geglühtes  $U_3O_8$  mit vorgelegter Zuckerkohle in einer Glasröhre erst in gut getrockneter  $CO_2$ , dann in mit Br ges.  $CO_2$  und lässt schliesslich in reiner  $CO_2$  erkalten (Zimmermann, A. 216. 2; Alibegoff, A. 232. 132). Zuerst von Hermann (J. 1861. 260) durch Glühen von  $U_3O_8$  mit Stärke, dann in Br-Dampf erhalten. Bräunliche bis schwarze Blättchen, schmelzbar, verflüchtigt sich bei Rothglut. D. 19,46 (Zimmermann). Sehr hygroskopisch, löst sich unter Zischen in  $H_2O$  zu grüner Lsg.

$UBr_4 + 8H_2O$  (?) aus Uranohydrat und  $HBr$ ; grüne Kryst., die Lsg. wird in der Wärme zersetzt (Rammelsberg).

$UBr_3$  konnte von Zimmermann nicht erhalten werden (A. 216. 5).

**Uranylbromid**  $UO_2Br_2$  (vergl. Hermann l. c.).

$UO_2Br_2 + 7H_2O$  aus  $UO_3$  und  $HBr$ ; körnige, zerfliessliche Masse (Sendtner, Verb. des U. Erlangen 1877). Auch aus  $UO_2$ , Br und  $H_2O$ ; Nadeln (Berthelot, A. ch. 44. 387).

$K_2UO_2Br_4 + 2H_2O$  aus Kaliumuranat und  $HBr$ ; Tafeln, äusserst zerfliesslich (Sendtner).

$(NH_4)_2UO_2Br_4 + 2H_2O$ , gelbbraune Tafeln, zerfliesslich (Sendtner).

**Uranylbromat** ist sehr zersetzlich, die Lsg. entwickelt beim Abdampfen im Wasserbade Br. (Vergl. Rammelsberg, P. A. 55. 77, welcher  $4UO_3 \cdot 3Br_2O_3 \cdot 16H_2O$  fand.)

## Uran und Jod.

**Uranyljodat**  $UO_2(JO_3)_2$  aus  $NaJO_3$  und  $UO_2(NO_3)_2$  als weisse Fällung, die allmählich kryst. wird; direkt in Nadelchen, beim Stehen der mit viel  $HNO_3$  versetzten Lsgn. bei  $60^\circ$ . Zersetzt sich oberhalb  $250^\circ$  (Ditte, Thèses prés. à la fac. des sciences. Nr. 322. Paris 1870, auch Fabris, G. 20. 582).

$UO_2(JO_3)_2 + 5H_2O$  von Rammelsberg (P. A. 59. 1) wie oben durch Fällung in der Kälte als weisser, voluminöser Niederschlag erhalten: lösl. in  $HNO_3$ .

## Uran und Fluor.

Ueber die Fluorverbindungen des U liegen differente Angaben vor. Bolton (J. 1866. 166) und Smithells (Soc. 43. 125) beschrieben folgende Verbindungen.

**Urantetrafluorid**  $UFl_4$  entsteht bei Behandlung von  $U_3O_8$  mit  $HFl$  als grüner Niederschlag neben einer gelben Lsg. von  $UO_2Fl_2$ . (Nach Hermann, J. 1861. 360 =  $UFl_3$ ). Auch aus  $UO_2$  und  $HFl$ . Sehr schwer auszuwaschen, wird in dichter Form durch Kochen obiger gelber Lsg. oder einer Lsg. von Ammoniumuranat in  $HFl$  mit  $SnCl_2$  und  $HFl$  erhalten (Bolton). Grünes Pulver, unlösl. in  $H_2O$  und in

Säuren. Gibt mit NaOH gekocht Oxydul. In H geglüht entsteht HFl und ein rothbraunes Pulver (Fluorür?).

$\text{UFl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ? (bei  $100^\circ$  getrocknet) aus  $\text{UCl}_4$  und wässriger HFl; grüner Niederschlag (Bolton).

$\text{UFl}_4 \cdot 2\text{KFl}$  aus  $\text{UO}_2\text{Fl}_2$ , 3KFl und Ameisensäure oder Oxalsäure unter dem Einfluss des Lichtes (nicht der Wärme allein) neben etwas durch Säure ausziehendem  $\text{UO}_2$ ; grünes Pulver, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und verd. Säuren, schmilzt beim Glühen und gibt HFl, kryst.  $\text{UO}_2$  und KFl (Bolton, J. 1866. 212).

**Uranylfluorid**  $\text{UO}_2\text{Fl}_2$ . Smithells (l. c.) unterscheidet  $\alpha\text{UO}_2\text{Fl}_2$  durch vorsichtiges Erhitzen von  $\text{UFl}_4$  bei Luftzutritt als weisses, kryst., sehr hygroskopisches Sublimat, welches eine gelbe Lsg. liefert, und  $\beta\text{UO}_2\text{Fl}_2$ , durch Abdampfen der gelben Lsg. (s. o.) von  $\text{U}_3\text{O}_8$  in HFl als hellgelbe Masse erhalten. Beide Körper geben beim Erhitzen an der Luft  $\text{U}_3\text{O}_8$  und mit KFl dasselbe  $\text{UO}_2\text{Fl}_2 \cdot 3\text{KFl}$ .

$\text{UO}_2\text{Fl}_2 \cdot 3\text{KFl}$  aus Uranylnitrat und KFl oder aus  $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$ , HFl und KFl; citronengelber, kryst. Niederschlag. Tafeln (gemessen, v. Lang). Schmilzt beim Erhitzen zu rothbrauner Flüss., bei Luftzutritt entsteht dann Kaliumuranat. 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $21^\circ$  lösen 21,5 Thle. Salz, siedendes  $\text{H}_2\text{O}$  löst viel mehr. Unlösl. in Alk. und Ae. (Bolton l. c.).

$2\text{UO}_2\text{Fl}_2 \cdot 3\text{KFl}$ , prismatisch, SG. 4,108 bei  $20^\circ$ .

$2\text{UO}_2\text{Fl}_2 \cdot 5\text{KFl}$ , hexagonale Tafeln, SG. 4,379 bei  $20^\circ$  (Baker, Soc. 35. 760).

$\text{UO}_2\text{Fl}_2 + \text{NaFl} + 2\text{H}_2\text{O}$ , Tafeln, llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , zersetzt sich beim Umkrystallisiren.

$\text{UO}_2\text{Fl}_2 + \text{NaFl} + 4\text{H}_2\text{O}$ , grosse Tafeln (gemessen, v. Lang), dissociirt leicht (Bolton).

$\text{UO}_2\text{Fl}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Fl}$ , quadratisch (Baker l. c.), llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , unlösl. in Alk., wlösl. in HFl. Gibt beim Glühen  $\text{U}_3\text{O}_8$  (Bolton).

$2\text{UO}_2\text{Fl}_2 \cdot 3\text{BaFl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , citronengelber, voluminöser, bald kryst. werdender Niederschlag, auch in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  sehr wlösl. (Bolton).

Nach Ditte (C. r. 91. 115) erhält man durch Lösen von  $\text{U}_3\text{O}_8$  in HFl, Abdampfen und Aufnehmen in  $\text{H}_2\text{O}$ : A. Lösliche Kryst. von  $\text{UFl}_3 \cdot 8\text{HFl}$ , die beim Erhitzen im Tiegel  $\text{UFl}_3$  resp. kryst.  $\text{UO}_2$  geben. B. Grünes, unlösl.  $\text{UO}_2\text{Fl}_2$  mit den von Bolton für  $\text{UFl}_4$  angegebenen Eigenschaften. Das weisse, beim Erhitzen entstehende Sublimat ist nach ihm  $\text{UOFl}_4$ . Ferner erhielt er (C. r. 91. 166) kryst. Doppelfluoride aus  $\text{U}_3\text{O}_8$  und schmelzendem KFl etc., die aber nach Smithells (l. c.) kein Fl enthalten und wahrscheinlich Uranate sind.

## Uran und Schwefel.

**Uranmonosulfid**  $\text{US}$  mit 88,20 U und 11,80 S. Man leitet H 30 bis 70 Stunden lang über rothglühendes  $\text{U}_2\text{S}_3$  bis die  $\text{H}_2\text{S}$ -Entwicklung fast aufhört; schwarzes, amorphes Pulver, verhält sich ähnlich wie  $\text{U}_2\text{S}_3$  (Alibegoff, A. 233. 135).

**Uranesquisulfid**  $\text{U}_2\text{S}_3$  mit 83,28 U und 16,72 S. Man leitet anhaltend völlig O-freien  $\text{H}_2\text{S}$  über mässig erh.  $\text{UBr}_3$  bis kein HBr mehr

entweicht; grauschwarze Pseudomorphosen. Zersetzt sich an der Luft unter  $\text{H}_2\text{S}$ -Entwicklung, verbrennt beim Erwärmen.  $\text{HCl}$  wirkt kaum ein,  $\text{HNO}_3$  aber unter Feuererscheinung (Alibegoff, A. 232. 131).

**Urandisulfid**  $\text{US}_2$  mit 78,89 U und 21,11 S entsteht durch Verbrennen von U in S-Dampf (Péligot, P. A. 54. 122, auch Zimmermann). Man lässt  $\text{H}_2\text{S}$  bei Rothglut auf  $\text{UCl}_4$  einwirken (Hermann, J. 1861. 258). Dunkelbleigraues, fast schwarzes Pulver. Wenn bei Weissglut dargestellt oder nach Glühen mit Borax kryst. Oxydirt sich langsam an der Luft, rasch beim Erhitzen. Wlösl. in verd.  $\text{HCl}$ , leicht in konz. (Hermann).

**Uranoxysulfid**  $\text{UOS}_2$  entsteht durch Glühen von  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{UO}_2$  oder Ammoniumuranat in  $\text{CS}_2$ -Dampf (nicht in  $\text{CS}_2$ -haltender  $\text{CO}_2$ !); dunkelbleigrau, fast schwarz. Oxydirt sich wenig an der Luft, verbrennt beim Erhitzen. Llösl. in konz.  $\text{HCl}$  (Hermann l. c., vergl. auch Rose, Gilb. 73. 139).

**Uranylsulfid**  $\text{UO}_2\text{S} + x\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus Uranylsalz und Schwefelammonium als sehr zersetzlicher, brauner Niederschlag. Vergl. hierüber Remelé (P. A. 124. 114) und die dort angeführten Arbeiten sowie Zimmermann (A. 204. 204). Wird nur rein erhalten durch Fällung alkalischer Lsg. und Waschen mit Alk., enthält aber immer etwas  $\text{NH}_3$ . Durch Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht Uranylhydroxyd. Zersetzt sich beim Erwärmen auf 40 bis 50° in S und  $\text{UO}_2$ . Etwas lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , auch in verd. Alk. Konz.  $\text{HCl}$  löst es zu Uranosalz und S. Oxydirt sich an der Luft. Schwefelammonium löst etwas mit brauner Farbe, aber (Zimmermann) nur dann, wenn  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  zugegen. Lässt man es mit Schwefelammonium stehen, so bildet sich ein schwarzer, amorpher oder ein rother Körper (Uranroth). Ersterer ist nach Zimmermann annähernd  $\text{U}_7\text{O}_{20}$  und entsteht nur bei Abwesenheit von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Verhalten zu  $\text{SO}_2$  vergl. Remelé und Berthier (A. ch. 50. 369).

**Uranroth**  $\text{NH}_4\text{—O—UO}_2\text{—SNH}_4$  (?) entsteht beim Stehen von  $\text{UO}_2\text{S}$  mit Schwefelammonium und Luftzutritt resp. Gegenwart von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; amorph, blutroth (durch Gegenwart von S manchmal scheinbar kryst.). Wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt unter Bildung von  $\text{HO—UO}_2\text{—SH}$  und theilweiser Abspaltung von  $\text{H}_2\text{S}$ , Säuren zersetzen sofort unter Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$ . Aus mit  $\text{H}_2\text{O}$  zersetztem Uranroth wird durch  $\text{NH}_3$  oder andere Basen wieder ein Uranroth regeneriert. Durch Kochen mit  $\text{KOH}$  oder  $\text{Ba(OH)}_2$  entsteht direkt ein Kalium- oder Baryumuranroth (vergl. auch Patera, J. pr. 51. 122; Remelé, P. A. 124. 158; Hermann, J. 1861. 14; Zimmermann, A. 204. 204). Ueber Verhalten von  $\text{UO}_2\text{NO}_3$  zu  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{KHS}$ ,  $\text{BaS}$  und über  $\text{UO}_2\text{S} \cdot 6\text{BaS} + \text{aq.}$ , vergl. Remelé (l. c.).

**Basisches Uransulfid**  $\text{U(OH)}_2 \cdot \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  aus  $\text{UCl}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ; graugrünes Pulver, wlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , llösl. in Säuren (Rammelsberg, Röhrig, J. pr. [2] 37. 239).

**Uranylsulfid**  $\text{UO}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  (nach Muspratt, A. 50. 259 mit  $3\text{H}_2\text{O}$ ) aus  $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Girard, C. r. 34. 22) oder Uranacetat (Röhrig l. c.) und wässriger  $\text{SO}_2$  durch Verdunsten; gelbes Pulver oder Prismen, lösl. in wässriger oder alkoholischer  $\text{SO}_2$ , beim Kochen wieder ausfallend. Die Lsg. wird durch  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  flockig gefällt.

**KO.UO<sub>2</sub>.SO<sub>3</sub>H.** Man leitet SO<sub>2</sub> zu in H<sub>2</sub>O suspendirtem Uranihydrat und versetzt die klare Lsg. mit saurer Lsg. von Kaliumsulfitt; gelber, pulveriger Niederschlag (Scheller, A. 144. 240).

**NaO.UO<sub>2</sub>.SO<sub>3</sub>H** fällt nur aus konz. Lsg., leichter beim Erwärmen.

**NH<sub>4</sub>O.UO<sub>2</sub>.SO<sub>3</sub>H** wie die K-Verbindungen.

**Uranosulfat** U(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O mit 47,56 U, 38,14 SO<sub>4</sub> und 14,30 H<sub>2</sub>O. Man löst U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> in heisser H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und verdunstet die wässerige Lsg. im Vakuum oder setzt besser die mit Alk. versetzte Lsg. dem Sonnenlichte aus, wodurch das gleichzeitig vorhandene Uranylsulfat reduziert wird und sich direkt Uranosulfat abscheidet. Tiefgrüne Kryst., luftbeständig, beim Erhitzen entweicht H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und es bleibt Uranylsulfat zurück. Beim Glühen in H entsteht reines UO<sub>2</sub>. Durch H<sub>2</sub>O erfolgt Bildung von basischem Salz, an der Luft erfolgt Oxydation. Wlösl. in konz. Säuren (Ebelmen). Ueber Isomorphie von Uranosulfat mit Thorsulfat siehe Hillebrand und Melville (Ch. C. 1892. I. 554).

**U(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 8H<sub>2</sub>O** aus stark schwefelsaurer Lsg.; grüne Säulen, gemessen (Rammelsberg, de la Provostaye, A. ch. [3] 5. 48).

**Basisches Salz** UOSO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O entsteht durch Kochen von U(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> mit viel H<sub>2</sub>O (Péligot) oder durch Zusatz von wenig NH<sub>3</sub> (Rammelsberg). Auch durch Kochen von mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandeltem U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> mit viel H<sub>2</sub>O oder Belichtung einer Lsg. von UO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in schwachem Alk. Hellgrünes Pulver, wird durch Kochen mit H<sub>2</sub>O schwarz, indem es (U-freie) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abgibt (Ebelmen).

**K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.U(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O**, Krystallrinden, wlösl. in H<sub>2</sub>O (Rammelsberg).

**2(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + U(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**, dunkelgrüne Nadelchen. llösl. in H<sub>2</sub>O. Gibt beim Kochen ein basisches Salz.

**Uranylsulfat** UO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht durch Erhitzen des H<sub>2</sub>O-haltigen Salzes auf 300° beim Abdampfen der schwefelsauren Lsg. desselben, in gelben Kryst. (Schultz-Sellack. B. 4. 13).

**UO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 3½H<sub>2</sub>O** (3H<sub>2</sub>O Péligot, A. ch. [3] 12. 549) mit 66,78 UO<sub>2</sub>, 18,59 SO<sub>4</sub> und 14,63 H<sub>2</sub>O. Man löst U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, oxydirt mit HNO<sub>3</sub> oder behandelt Nitrat mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, raucht ab, löst in H<sub>2</sub>O und lässt die syropdicke Lsg. kryst. (Arfvedson, Ebelmen, A. 43. 307?). Citronengelbe Säulen (Aussehen unter dem Mikroskope, vergl. Reinsch, B. 14. 2331), verwittert langsam, wird bei 300° H<sub>2</sub>O-frei. Im H geglüht bleibt reines UO<sub>2</sub>. Lösl. in 0,6 Thln. kaltem und in 0,45 Thln. kochendem H<sub>2</sub>O; in 25 Thln. kaltem und in 20 Thln. kochendem Alk. (Buchholz), in 0,47 Thln. H<sub>2</sub>O von 21° und in 0,28 Thln. kochendem H<sub>2</sub>O (Ebelmen). Die mit Alk. versetzte Lsg. gibt im Lichte Uranosalz. Die Lsg. röthet Lackmus (Lecanu). Durch BaCO<sub>3</sub> können der Lsg. zwei Drittel der SO<sub>4</sub> entzogen werden, ohne dass sich selbst beim Kochen ein schwerlösl., basisches Salz abscheidet (Ordway, Sill. Am. J. [2] 26. 208).

**Basische Salze.** 4UO<sub>2</sub>.SO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O durch Erhitzen einer 15%igen Lsg. von UO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>O auf 250°; grüngelbe, mikrokryst. Krusten. 3UO<sub>2</sub>.SO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, ebenso aus 3%iger Lsg.; citronengelbes, mikrokryst. Pulver (Athanasesco, C. r. 103. 272).

**Saures Salz.** UO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht durch Auflösen von UO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in nicht ganz konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Abdampfen bei etwa 200°; grosse, grün-

gelbe, fluorescirende Kryst., sehr lösl. in  $H_2O$  (Schultz-Sellack, B. 4. 13).

**Uranylpyrosulfat** (?)  $UO_2S_2O_7$ . Man löst  $UO_2SO_4$  in  $H_2SO_4$ , versetzt mit  $SO_3$  und lässt einige Zeit stehen; gelbe Kryställchen, äusserst hygroskopisch, zischt mit  $H_2O$  (Schultz-Sellack). Ein gleich zusammengesetztes Salz  $UO(SO_4)_2$  und ein Salz  $U(SO_4)_3$  wurden von Berzelius (Berz. J. 22. 122) durch Krystallisation von  $UO_2SO_4$  aus schwachsaurer Lsg. oder heisser  $H_2SO_4$  dargestellt. Vergl. dagegen Péligot (A. ch. [3] 12. 549) und Drenkmann (J. 1861. 256).

$K_2SO_4 + UO_2SO_4 + 2H_2O$  entsteht aus den gemischten Salzen; Krystallkörner oder -warzen, bei  $120^\circ$   $H_2O$ -frei, schmilzt bei Glühhitze ohne Zersetzung. 100 Thle.  $H_2O$  lösen 11 Thle. Salz bei  $12^\circ$  und 196 Thle. bei  $100^\circ$  (Ebelmen, A. 43. 307; Berzelius erhielt dreierlei Salze, deren Darstellung Ebelmen nicht gelang).

$(NH_4UO_2)_2(SO_4)_3$  entsteht durch Erhitzen des folgenden, besitzt ein von jenem verschiedenes Absorptions- und Fluoreszenzspektrum (Morton, Bolton, J. 1873. 159).

$(NH_4)_2UO_2(SO_4)_2 + 2H_2O$  entsteht aus gemischten Lsgn., doch scheinen nach Péligot mehrere Doppelsalze zu existiren; Krystallwarzen, gemessen (de la Provostaye, A. ch. [3] 5. 51), isomorph (?) mit Magnesiumnatriumsulfat und Mangannatriumsulfat (Rammelsberg, B. 5. 1005), llösl. in  $H_2O$ .

**Basische Uranodithionate** fallen aus einer Lsg. von  $UCl_4$  durch  $Na_2S_2O_6$  als graue bis graugrüne Niederschläge; Krüss (A. 246. 179), fand  $8UO_2.S_2O_5.21H_2O$ ,  $7UO_2.S_2O_5.8H_2O$  und  $6UO_2.S_2O_5.10H_2O$ .

## Uran und Stickstoff.

**Stickstoffuran**  $U_3N_4$  entsteht durch Erhitzen von  $UCl_4$  in  $NH_3$  und längeres Glühen des Produktes (von Rammelsberg, P. A. 55. 318 für  $UCl_3$  angesehen) mit  $NH_4Cl$  im  $NH_3$ -Strom; grauer oder schwarzer Körper (Uhrlaub, Verbindungen einiger Metalle mit N. Göttingen 1859). Das nach Wöhler (A. 41. 345) durch Auflösen von Ammoniumuranat in  $HCl$ , Versetzen mit  $NH_4Cl$  und  $NaCl$ , Abdampfen und Glühen erhaltene  $UO_2$  ist N-haltend ( $U_9N_4O_{18}$  (?) vergl. Uhrlaub l. c.). Ueber den N-Gehalt des Uranins vergl. oben.

**Uranyl nitrat**  $UO_2(NO_3)_2 + 6H_2O$  mit 57,10  $UO_2$ , 21,46  $N_2O_5$  und 21,45  $H_2O$ , entsteht durch Auflösen eines Uranoxyds in  $HNO_3$ , Abdampfen und Kryst. aus  $H_2O$ . Citronengelbe Säulen oder Tafeln, gemessen (de la Provostaye, A. ch. [3] 5. 48; Rammelsberg, Neue Forsch. 58; Schabus, Bestimmungen 40). SG. 2,807 (Bädeker 1860), verwittert oder zerfliesslich, verliert im Vakuum  $3H_2O$ , schmilzt bei  $59,5^\circ$  im Krystallwasser, welches bei  $118^\circ$  unter Kochen fortgeht (Ordway, Sill. [2] 27. 14), bei weiterem Erhitzen entsteht zunächst ein basisches Salz, welches durch  $H_2O$  in Hydrat und ein weniger basisches Salz zerlegt wird (Berzelius), schliesslich  $U_3O_8$ . Löst sich in 0,5 Thln. kaltem  $H_2O$  mit grüngelber Farbe, in 0,3 Alk., llösl. in Ae. (Buchholz). Uranyl nitratlsgn. zeigen das gewöhnliche Absorptionsspektrum der Uranylsalze (s. S. 686), in der Wärme ohne

sonstige Aenderung intensiver als in der Kälte; festes Salz zeigt mehr Streifen als die Lsg. Bildet mit Alkalinitraten Doppelsalze (Mendelejeff, A. 168. 61). Die Lsg. in  $H_2O$  reagirt sauer. Die Lsg. in Alk. zersetzt sich bei  $38^\circ$  unter spontanem Aufkochen und Oxydation des Alk. (Buchholz, Malagutti, A. ch. [3] 9. 463). Die Lsg. in Ae. zersetzt sich vorzüglich im violetten Licht unter Bildung von Uranoverbindungen (Casteing, Théses prés. à la fac. des sc. Paris. No. 390. 1877). Durch Zusatz von  $NH_3$  kann über die Hälfte des  $NO_3$  neutralisirt werden ohne dass Fällung eintritt (Ordway, Sill. [2] 26. 208).

$UO_2(NO_3)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$  erhielt Schultz-Sellack (Z. 1870. 646) aus sehr stark  $HNO_3$ -haltender Lsg. als fluorescirende Nadeln. Schmilzt bei  $120^\circ$ , zerfällt an der Luft unter Aufnahme von  $H_2O$  zu Pulver.

**Uranyl diammoniumdichlorid**  $UO_2 \cdot 2NH_3 \cdot Cl_2 + Ae.$  entsteht als gelber Niederschlag durch Einleiten von  $NH_3$  in eine ätherische Lsg. von  $UO_2Cl_2 + 2Ae.$  Bei anhaltendem Trocknen im Vakuum bleibt reines, pulveriges  $UO_2 \cdot 2NH_3 \cdot Cl_2$  zurück. Letzteres verliert beim Glühen alles Cl und allen N, mit  $H_2O$  gibt es  $(NH_4)_2U_2O_7 + UO_2Cl_2 + 4NH_4Cl$  neben (und namentlich in der Wärme)  $UO_2(OH)_2 + 2NH_4Cl$ .

**Uranyl triammoniumdichlorid**  $UO_2 \cdot 3NH_3 \cdot Cl_2$  entsteht aus festem  $UO_2 \cdot 2NH_3 \cdot Cl_2$  oder festem  $UO_2 \cdot Cl_2 + Ae.$  und  $NH_3$ , in letzterem Falle wohl **Tetrammoniumchlorid** enthaltend; orangeroth, gibt bei gelinder Wärme  $NH_3$  ab (Regelsberger, A. 227. 119).

## Uran und Phosphor.

**Uranylhypophosphit**  $UO_2(PH_2O_2)_2 + H_2O$  entsteht durch Digestion von Ammoniumuranat mit unterphosphoriger Säure; kleine, gelbe Kryställchen, wird bei  $200^\circ$   $H_2O$ -frei und zersetzt sich bei hoher T. explosionsartig unter H-Entwicklung, einen nach  $UP_2O_6$  zusammengesetzten Rückstand hinterlassend, unlösl. in  $H_2O$ , lösl. in Säuren (Rammelsberg, A. B. 1872. 447).

**Uranylphosphit**  $(UO_2)_3H_2(PO_2)_4 + 12H_2O$ , amorph (Rammelsberg, P. A. 132. 500).

**Uranophosphate.** Aus Uranosalz und Natriumphosphaten erhielt Casteing (Bl. [2] 34. 20) als grüne Niederschläge:

**Uranoorthophosphat**  $UOHPO_4 + H_2O$  (Arendt und Knop, Ch. C. 1857. 180. fanden schwankende Zusammensetzung der aus  $UCl_4$  und  $H_3PO_4$  entstehenden Fällung; Rammelsberg, P. A. 59. 1 fand  $UO_2 \cdot P_2O_5 \cdot 3H_2O$ ).

**Uranopyrophosphat**  $(UO_2)_2P_2O_7 + 3H_2O$ .

**Uranometaphosphat**  $UO(PO_3)_2 + 3H_2O$  bei Ueberschuss von  $NaPO_3$  und  $(UO)_3(P_2O_5)_2 + 3H_2O$  bei Ueberschuss von U-Salz.

**Uranylorthophosphate.**  $(UO_2)_3H_2(PO_4)_4 + xH_2O$  entsteht aus  $UO_2(NO_3)_2$  ( $HNO_3$  enthaltend?) und  $Na_3PO_4$ ; hellgelber, pulveriger Niederschlag, unlösl. in Essigsäure (Werther, J. pr. 43. 322).

$UO_2HPO_4 + 4(4\frac{1}{2}, 3, 1\frac{1}{2})H_2O$  aus Uranylsalzen und  $H_3PO_4$  oder Phosphaten. Letztere werden in essigsaurer Lsg. durch Uranylsalze vollständig gefällt, die Reaktion wird zur Titration von  $H_3PO_4$  benutzt.



Bei Gegenwart von Ammoniumsalzen geht  $\text{NH}_3$  in den Niederschlag (Leconte, J. pr. 49. 380; Pincus, J. pr. 76. 104; Arendt und Knop, Ch. C. 1856. 768, 803; 1857. 177 und viele andere). Weissgelbe, mikroskopische Fällung, sehr unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , in Essigsäure (löst  $\frac{1}{67000}$ ), in Ammoniumacetat (löst  $\frac{1}{300000}$ ), noch weniger in einem Gemisch beider (löst  $\frac{1}{3000000}$ ) (Kitschin, Ch. N. 27. 199). Gibt beim Erhitzen mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , je nach der T.,  $\text{KUO}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{UO}_4$  oder ein Gemisch von diesem mit Oxyd (Grandeau, A. ch. [6] 8. 223). Hält (aus  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und Uranylacetat) 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  und verliert  $1\text{H}_2\text{O}$  schon bei  $60^\circ$  (Werther, J. pr. 43. 322; Deville, A. ch. [3] 61. 446). Gmelin-Kraut (II. 2. 392) berechnet Werther's Analyse zu  $4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , auch Heintz fand in einem aus Uranylphosphatsalpeter (siehe nachfolgende Verbindung) erhaltenen Präparate  $4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ; durch Fällung von  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  erhielt Werther ein Salz mit  $3\text{H}_2\text{O}$  und durch Digestion von  $\text{UO}_3$  mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und Auswaschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  ein (amorphes) Salz mit  $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Beim Glühen bleibt  $(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$  zurück. Fluorescirt nicht, durch Anrühren des feuchten Niederschlages mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Zusatz von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  oder Borax, mehrtägiges Stehen und Waschen mit konz. Boraxlsg. wird nach Stocker (J. 1863. 106) ein zum Studium der Fluoreszenzerscheinungen passendes Präparat gewonnen.

$\text{UO}_2\text{HPO}_4 + \text{HNO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus einer Lsg. von  $\text{UO}_2\text{HPO}_4$  in  $\text{HNO}_3$  beim Stehen; gelber mikrokryst. Niederschlag, der sich bei gelindem Erwärmen in der Mutterlauge löst. Schmilzt beim Erhitzen unter Abgabe von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HNO}_3$ . Llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , doch zersetzt dasselbe unter Bildung von  $\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (Heintz, A. 151. 216).

$\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  durch Kochen von  $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und Verdunsten des gelösten Antheiles über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; citronengelbe Krusten, nach anhaltendem Trocknen bei  $160^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$ -frei, schmilzt bei Glühhitze. Gibt mit  $\text{H}_2\text{O}$  ein basisches Salz (Werther l. c.).

**Doppelsalze von Uranylorthophosphaten.**  $\text{K}.\text{UO}_2.\text{PO}_4$  entsteht durch Schmelzen von  $\text{UO}_3$  mit Kaliumphosphat; doppeltbrechende Kryställchen (Ouvrard, C. r. 110. 1335). Auch durch Schmelzen von  $\text{UO}_2\text{HPO}_4$  mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (Grandeau, A. ch. [6] 8. 223).

$\text{K}_1.\text{UO}_2.(\text{PO}_4)_2$  entsteht durch Schmelzen von  $\text{UO}_3$  mit  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ; gelbe Prismen (Ouvrard l. c.).

$\text{Na}_2(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  aus  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  und Ueberschuss an  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ; dunkelgelbe Fällung. Essigsäure extrahirt Natriumuranat. Fast ganz in grösserem Ueberschuss von  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  lösl. (Werther l. c.).

$\text{Na}.\text{UO}_2.\text{PO}_4$  entsteht durch völliges Sättigen von geschmolzenem  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$  mit  $\text{UO}_3$ ; dendritische Kryst. (Ouvrard).

$\text{NH}_4.\text{UO}_2.\text{PO}_4 + x\text{H}_2\text{O}$  durch Fällung (Arendt und Knop, s. o.).

$\text{Ca}.\text{UO}_2.\text{H}(\text{PO}_4)_2 + 3$  und  $4\text{H}_2\text{O}$  aus konz. Lsgn. von  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  und saurem Calciumphosphat bei  $60^\circ$ , bezw.  $250^\circ$ ; citronengelbe Kryst. (Debray, A. ch. [3] 61. 419).

$\text{Ca}(\text{UO}_2.\text{PO}_4)_2 + 10(8)\text{H}_2\text{O}$  findet sich als Uranit, Autunit.

$\text{Ba}(\text{UO}_2.\text{PO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  findet sich als Uranocircit.

$\text{Cu}(\text{UO}_2.\text{PO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  findet sich als Torbernit, Chalkolith, entsteht aus saurem Calciumphosphat und  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  bei 50 bis  $60^\circ$  in blaugrünen Blättchen (Debray l. c.).

**Uranylpyrophosphate.**  $(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$  mit 80,19  $\text{UO}_3$  und 19,81  $\text{P}_2\text{O}_5$  entsteht beim Glühen von  $\text{UO}_2\text{HPO}_4$ , auch von  $\text{NH}_3$  haltendem (Knop

und Arendt l. c.), erst rein, wenn wiederholt mit  $\text{HNO}_3$  befeuchtet und gegläht (Kitschin, Ch. N. 27. 199).

$(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O} (4\text{H}_2\text{O})$  aus  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ; gelber, allmählich kryst. werdender Niederschlag, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk., Ae., lösl. in  $\text{HNO}_3$ , in  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , aber nicht in  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Girard, C. r. 34. 22). Enthält nach Casteing (Bl. [2] 34. 20) nur  $4\text{H}_2\text{O}$ .

**Kaliumuranylpyrophosphat**  $\text{K}_2\text{UO}_2\text{P}_2\text{O}_7$  durch Schmelzen von  $\text{UO}_3$  mit  $\text{KPO}_3$  in kleinen, trichroïtischen doppeltbrechenden Prismen, etwas grösser bei Zusatz von  $\text{KCl}$ . SG. 4,2 bei  $20^\circ$  (Ouvrard l. c.).

**Natriumuranylpyrophosphat**  $\text{Na}_2\text{UO}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , analog dem vorigen; schwefelgelbe Prismen.

**Uranylmethaphosphate.**  $\text{UO}_2(\text{PO}_3)_2$  entsteht durch Oxydation und Glühen des Hypophosphits (Rammelsberg l. c.), auch durch Fällung aus heissen Lsgn. von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und  $\text{UO}_2$ -Acetat. Ein Zehntel normale Lsgn. geben eine Fällung von  $4\text{UO}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ , während  $\text{UO}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$  in Lsg. bleibt (Casteing).

$\text{UO}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$  durch Auflösen von Sulfat in geschmolzener  $\text{HPO}_3$  und Erhitzen; grüne Täfelchen, SG. 3,818. Kann  $\text{UO}_2\text{P}_4\text{O}_{11}$  geschrieben werden (Johnson, B. 20. 978), wahrscheinlicher ist  $\text{UO}(\text{PO}_3)_4$ .

## Uran und Arsen.

**Uranoarsenit**  $\text{UO}_2 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (?), grüne Fällung (Rammelsberg, P. A. 59. 26).

**Uranylarseniat**  $\text{UO}_2 \cdot \text{HAsO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ , gelbe Fällung, bei  $120^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$ -frei (Werther, J. pr. 43. 321).

$\text{UO}_2\text{H}_2\text{AsO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  durch Verdunsten von  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  mit Uranylacetat oder -nitrat; kleine, gelbe Kryställchen, unlösl. in Essigsäure, wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt.  $3\text{H}_2\text{O}$  entweichen bei  $150^\circ$  (Werther l. c.).

**Doppelsalze:**  $\text{UO}_2\text{Na}_2\text{AsO}_4 + 2\frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$  aus  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  und  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ; blassgelbe Fällung (Werther l. c.).

$\text{Ca}(\text{UO}_2 \cdot \text{AsO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  findet sich als Uranospinit.

$\text{Cu}(\text{UO}_2 \cdot \text{AsO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  findet sich als Zeunerit, entsteht durch Digestion von  $\text{UO}_2\text{HAsO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  mit basischem Kupferacetat (Werther, J. pr. 44. 127).

**Uranylsulfarseniate** sind schmutziggelbe Fällungen (Berzelius).

## Uran und Kohlenstoff.

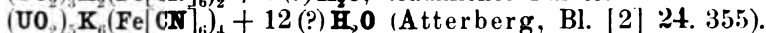
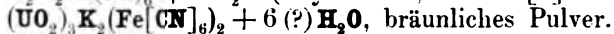
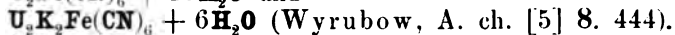
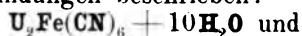
**Uranylkalkarbonat**  $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{CO}_3$  aus Uranylsalzen und überschüssigem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Chevreuil). Man löst Kaliumuranat in  $\text{KHCO}_3$  ( $\text{K}_2\text{CO}_3$  löst nicht). Zeisiggelbe Krystallrinden, zerfällt bei  $300^\circ$  nach  $2\text{UO}_2\text{K}_4(\text{CO}_3)_3 = \text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7 + 3\text{K}_2\text{CO}_3 + 4\text{CO}_2$ .  $\text{H}_2\text{O}$  löst 7,4% Salz bei  $15^\circ$ , bei hoher T. etwas mehr, beim Kochen, wenn kein Ueberschuss von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zugegen, unter Zersetzung. Unlösl. in Alk. Die verd. Lsg. scheidet beim Stehen, die konz. beim Kochen Kaliumuranat ab, das auch durch wenig Säure oder durch  $\text{KOH}$  ausgefällt wird (Ebelmen, A. 43. 300).

**Uranylnatriumkarbonat**  $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{CO}_3$ , gelbe Krystallrinden. Eine bei  $15^\circ$  ges. Lsg. hat SG. 1,161 (Anthon, D. 156. 207, 288; vergl. auch Ebelmen l. c. und Jeni, Ch. C. 1871. 220).

**Uranylammoniumkarbonat**  $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  entsteht durch Lösen von Ammoniumuranat in konz. Lsg. von Ammoniumkarbonat und Kryst., durch Erkalten oder Verdunsten (Berzelius, Pélégot); citronengelbe, durchsichtige Säulen (gemessen, de la Provostaye, A. ch. [3] 5. 49; Keferstein, P. A. 99. 275). SG. 2,773 (Hasemann). Gibt beim Stehen spurenweise  $\text{NH}_3$  ab, doch hält es sich in einer Atmosphäre von Ammoniumkarbonat. Bei  $100^\circ$  dissociirt es rasch, bei  $300^\circ$  bleibt reines  $\text{UO}_3$  zurück. Bei Luftabschluss rasch erh. entsteht schwarzes, pyrophorisches  $\text{UO}_2$ . Lösl. in 20 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $15^\circ$ , reichlicher in Ammoniumkarbonat haltigem. Die Lsgn. lassen beim Kochen  $\text{NH}_3$ -haltendes  $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  fallen (Ebelmen, A. 43. 303; vergl. auch Delfes, P. A. 55. 229 und Burcker, J. Pharm. [4] 27. 347).

[**Urancyanid**], der aus Uranylsalzen durch KCN ausfallende Niederschlag ist CN-frei, enthält aber K (vergl. Pinner, De Uranylio cyan. et rhodan. Berlin 1867 und Sendtner, Verb. des U., Erlangen 1877).

**Uranferrocyanide.** Es wurden folgende durch Fällung erhaltene Verbindungen beschrieben:



Uranrhodanid in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Kryst. (Zimmermann, A. 199. 2).

## Uran und Kalium.

**Kaliumuranate.**  $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{UO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Schmelzen von Uranylsulfat ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltend) mit KCl; gelbes mikrokryst. Pulver, bei  $300$  bis  $400^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$ -frei (Drenkmann, J. 1861. 255).

**Kaliumdiuranat**  $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$  entsteht durch Schmelzen von  $\text{UO}_3$  mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und Extraktion mit  $\text{H}_2\text{O}$  oder beim Glühen von Kaliumuranylkarbonat oder Uranylkaliacetat; gelbes oder ziegelrothes Pulver (Berzelius). Durch Fällung von Uranylsalzen mit überschüssiger KOH,  $\text{H}_2\text{O}$ -haltig ( $6\text{H}_2\text{O}$  Stolba,  $3\text{H}_2\text{O}$ , wenn bei  $100^\circ$  getrocknet, Patera, J. pr. 51. 125).

**Kaliumuranat**  $\text{K}_2\text{UO}_4$ . Man verwandelt 6 g  $\text{U}_3\text{O}_8$  durch  $\text{HNO}_3$  und HCl in Chlorid, mischt mit 4KCl und  $16\text{NH}_4\text{Cl}$ , dampft ab und glüht unter Umrühren zuletzt sehr heftig, bis die Schmelze orangegelb wird, und extrahirt mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  (Zimmermann, A. 213. 290). Entsteht auch nach der für  $\text{Na}_2\text{UO}_4$  angegebenen Methode, aber weniger leicht als dieses (Ditte, C. r. 95. 988), und durch starkes Erhitzen von  $\text{UO}_2\text{HPO}_4$  mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (Grandeau, A. ch. [6] 8. 223). Rhombische Täfelchen, orangegelb, wird durch Erwärmen dunkler, unlösl. auch in heissem  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. in Säuren (Zimmermann l. c.).

**Kaliumperuranat**  $\text{K}_4\text{UO}_8 + 10\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus  $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$  mit KOH und 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch Ausfällen mit Alk.; gelber oder orangegelber Niederschlag, noch zersetzlicher als Natriumperuranat (s. d.).

## Uran und Natrium.

**Natriumuranate.**  $\text{Na}_2\text{U}_3\text{O}_{10}$  entsteht durch Schmelzen von  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{NaCl}$  und Auskochen mit  $\text{H}_2\text{O}$ ; musivgoldähnliche Blättchen, SG. 6,912, hygroskopisch, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. in Säuren (Drenkmann).

**Natriumdiuranat,** Urangelb  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$  (Patera, A. W. 11. 842; in einem durch ungenügende Menge  $\text{NaOH}$  gefälltem fand Stolba, Fr. 3. 74,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{UO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) entsteht durch Fällung von Uranylsalzen mit  $\text{NaOH}$  (vergl. bei Gewinnung von U-Verbindungen).  $\text{H}_2\text{O}$ -freies kryst. als Zwischenprodukt bei Darstellung von  $\text{Na}_2\text{UO}_4$  neben einer U-ärmeren Verbindung (Ditte). Lichtgelbes (bei ungenügend  $\text{NaOH}$ ) oder pommeranzengelbes (bei Ueberschuss von  $\text{NaOH}$ ) Pulver, verliert fast alles  $\text{H}_2\text{O}$  über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Natriumuranat**  $\text{Na}_2\text{UO}_4$  analog dem  $\text{K}_2\text{UO}_4$  (Zimmermann l. c.). Man schmilzt  $\text{U}_3\text{O}_8$  mit  $\text{NaCl}$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder mit  $\text{NaCl}$  unter allmählichem Zusatz von  $\text{NaClO}_3$ . Schmilzt man  $\text{U}_3\text{O}_8$  mit  $\text{NaCl}$  in einem nur am Boden stark erh. Platintiegel, so lagert sich dort  $\text{UO}_2$  ab, während die an der Oberfläche sich abscheidende Salzkruste kryst. Uranat enthält (Ditte, C. r. 95. 988).

**Natriumperuranat (?)**  $\text{Na}_4\text{UO}_8 + 8\text{H}_2\text{O}$  aus Uranhydroxyd oder  $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Ueberschuss an  $\text{NaOH}$ . Kryst. nach einigem Stehen, eventuell nach Zusatz von Alk. in goldglänzenden Nadelchen oder Blättchen, verwittert an der Luft, verliert dabei O und absorbiert  $\text{CO}_2$ , lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , wösl. in Alk. Die Lsg. gibt Niederschläge mit Metallsalzen. Entwickelt 3O mit  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaClO}$ , auch bei Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  erfolgt schon theilweise Zersetzung (Fairley, Soc. [2] 31. 1, 227).

**Uranylatriumperuranat**  $\text{UO}_2\text{Na}_2\text{UO}_8$  entsteht wie die vorhergehende Verbindung bei Anwendung von weniger  $\text{NaOH}$ , wird durch Alk. als erst allmählich kryst. werdendes, rothes Oel abgeschieden.

## Uran und Lithium.

**Lithiumuranat**  $\text{Li}_2\text{UO}_4$  wie  $\text{K}_2\text{UO}_4$ , wird aber durch heisses  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt (Zimmermann l. c.).

## Uran und Ammonium.

**Ammoniumuranat** mit ca. 90%  $\text{UO}_3$  (Péligot), entsteht wohl im unreinen Zustande aus Uranylsalzen und  $\text{NH}_3$ . Gelbes Pulver verliert erst über  $100^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  (Arfvedson), sehr wösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Berzelius), unlösl. in  $\text{NH}_3$  (Arfvedson). Mit  $\text{H}_2\text{O}$  gekocht, entweicht kein  $\text{NH}_3$ . Lösl. in Ammoniumkarbonat. Mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  geglüht, verflüchtigt sich etwas U (? Stolba, Fr. 3. 74).

**Ammoniumuranylperuranat (?)**  $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2 \cdot \text{UO}_8 + 8\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Mischen von  $\text{UO}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NH}_3$ , Wasserstoffsuperoxyd und Alk.;

orange-gelber Niederschlag, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , gibt mit  $\text{KOH}$  Uranhydroxyd und eine Lsg. von Kaliumperuranat. Es ist unter den Peruranaten relativ am beständigsten (Fairley l. c.).

### Uran und Calcium.

**Calciumdiuranat**  $\text{CaU}_2\text{O}_7$ . Man behandelt das durch Glühen von  $\text{U}_3\text{O}_8$  mit  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$  erhaltene, amorphe Salz mit geschmolzenem  $\text{CaCl}_2$ ; gelbgrüne Blättchen (Ditte).

**$\text{CaUO}_4$**  aus  $\text{U}_3\text{O}_8$  und  $\text{CaCl}_2$  (vergl. bei  $\text{Na}_2\text{UO}_4$  Ditte).

### Uran und Strontium.

**Strontiumuranate**  $\text{SrU}_2\text{O}_7$  und  $\text{SrUO}_4$  (Ditte).

### Uran und Baryum.

**Baryumdiuranat**  $\text{BaU}_2\text{O}_7$  entsteht durch Fällung von Uranylacetat oder -nitrat mit Barytwasser (Berzelius), auch durch Glühen von Uranyl-baryumacetat (Wertheim, J. pr. [1] 29. 207); gelbroth, hinterlässt beim Glühen in  $\text{H}$  einen pyrophorischen Rückstand (Berzelius).

**$\text{BaUO}_4$**  (auch  $\text{BaU}_2\text{O}_7$ ) Ditte.

### Uran und Blei.

Vergl. bei Vorkommen: Uranpecherz.

**Bleiuranat**  $\text{PbU}_2\text{O}_7$  entsteht durch Digestion von Uranylacetat mit frisch gefälltem  $\text{PbCO}_3$  (Wertheim, J. pr. [1] 29. 207), durch gemeinsame Fällung von Uran- und Bleinitrat mit  $\text{NH}_3$  (Arfvedson, P. A. 1. 258), aus Bleiessig und  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  (Persoz, A. ch. 56. 335). Gelbroth, beim Glühen braun, im Porzellanofen strohgelb. Gibt in  $\text{H}$  geglüht ein pyrophorisches Gemenge von  $\text{Pb}$  und  $\text{UO}_2$ . Lösl. in Essigsäure, nach dem Glühen aber nur schwierig.

**$3\text{PbO} \cdot 2\text{UO}_3$**  (Ditte, Bl. [2] 42. 169).

### Uran und Kupfer.

**Kupferdiuranat**  $\text{CuU}_2\text{O}_7$  entsteht durch Schmelzen von  $\text{Cu}(\text{UO}_2 \cdot \text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (s. S. 695) mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Ausziehen mit  $\text{H}_2\text{O}$ ; kryst. aventurinartig (Debray, A. ch. [3] 61. 451).

### Uran und Silber.

**Silberdiuranat**  $\text{Ag}_3\text{U}_2\text{O}_7$  entsteht durch Eintragen von amorphem (nicht von kryst.)  $\text{K}_2\text{UO}_4$  in schmelzendes  $\text{AgNO}_3$  und Ausziehen mit Eis-

wasser (Alibegoff, A. 232. 129). Aus Uranyl- und Silbernitrat wird durch  $\text{NH}_3$  ein 24,6 bis 27,9%  $\text{Ag}_2\text{O}$  enthaltender Niederschlag gefällt (Rammelsberg, P. A. 59. 10). Entsteht auch durch Glühen von Uranylsilberacetat (Wertheim, J. pr. 29. 221). Amorph, gelbroth, wird durch heisses  $\text{H}_2\text{O}$  etwas zersetzt, lösl. in Säuren (Alibegoff, A. 232. 129).

### Uran und Eisen.

Aus Fe und U-Salz wird durch  $\text{NH}_3$  ein Niederschlag erhalten, der in H geglüht pyrophorischen Rückstand hinterlässt (Arfvedson).

### Uran und Chrom.

**Uranochromat** (?) (Rammelsberg).

**Uranylchromate.**  $\text{UO}_2\text{CrO}_4 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Man sättigt eine schwach erw. konz. Lsg. von  $\text{CrO}_3$  mit  $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , filtr., engt auf dem Wasserbade ein und kryst. aus kochendem  $\text{H}_2\text{O}$ ; gelbe, seideglänzende Nadeln, verwittert, wird bei  $200^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$ -frei, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Lsg. gibt Niederschläge mit Ag, Pb,  $\text{Hg}_2\text{O}$  und Bi-Salzen (Formànek, A. 257. 108; vergl. Berzelius, Wiesner, J. 1882. 332; John, Gmelin-Kraut. 1875. II. 2. 427).

$\text{K}_2\text{CrO}_4 + 2\text{UO}_2\text{CrO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  aus  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  oder  $\text{CrO}_3$  und  $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$ , gelbe Säulen (gemessen), dissociirt mit kochendem  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 2\text{UO}_2\text{CrO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$  aus  $\text{CrO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ , kleine, gelbe Kryställchen.

$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 + 2\text{UO}_2\text{CrO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  aus  $\text{CrO}_3$  und Ammoniumuranat; Tafeln, isomorph mit dem K-Salz. Manchmal kryst. ein Salz mit  $3\text{H}_2\text{O}$ .

$2\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + \text{UO}_2\text{CrO}_4 + x\text{H}_2\text{O}$  aus  $\text{UO}_2\text{CrO}_4$  und  $\text{AgNO}_3$ ; Niederschlag, sehr lichtempfindlich (Formànek l. c.).

### Uran und Molybdän.

Urano- und Uranylsalze werden durch Ammoniummolybdat gefällt.

### Uran und Wolfram.

**Uranowolframat**  $\text{UO}_2 \cdot 3\text{WO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , bräunliche Fällung (Rammelsberg).

**Uranylwolframate.**  $\text{UO}_3 \cdot \text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und

$\text{UO}_3 \cdot 3\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  Lefort (vergl. S. 639).

## Vanadium.

### Vanadin.

V; AG. 51,1; MG. 102,2; W 3 und 5.

Geschichtliches. Von Sefström 1830 in dem aus Taberger Erzen gewonnenen Fe entdeckt (Sefström, P. A. 21. 43; Schw. 62. 316; Berzelius, P. A. 22. 1; Johnston, Schw. 63. 419; 64. 88; Cudnowicz, P. A. 120. 17; J. 1863. 221; Roscoe, Phil. Trans. 158. [1] 1; 159. [2] 689; 160. [2] 317; A. Suppl. 6. 77; 7. 70; 8. 95; Gerland, B. 9. 872; 10. 2101; 11. 98; J. pr. 76. 156; v. Hauer, A. W. 21. 333; 39. 448; Gilb. 71. 7; Rammelsberg, A. B. 1880. 787). Del Rio fand es 1801 im Bleierz von Zimapan, nannte es Erythronium und hielt es für unreines Chrom; Collet Descotil (A. ch. [1] 53. 260) für Bleichromat. Wöhler (P. A. 21. 249) wies es zuerst in diesem Bleierz nach. 1831 stellte Berzelius das Metall durch Erhitzen von Vanadinoxylchlorid im  $\text{NH}_3$ -Strome dar und reihte es zwischen Chrom und Molybdän ein. 1867 zeigte Roscoe, dass die höchste Oxydationsstufe des V nicht  $\text{VO}_3$ , sondern  $\text{V}_2\text{O}_5$  ist, und V zur P-, As- und Sb-Gruppe gehört, dass ferner die von Berzelius als freies V bezeichnete Substanz theils Stickstoffvanadin (A. Suppl. 7. 81; Schafarik, A. W. 33. 5; Uhrlaub, J. 1888. 169), theils Vanadindioxyd  $\text{V}_2\text{O}_5$  und sein Vanadinchlorid eine dem  $\text{POCl}_3$  analog zusammengesetzte Verbindung  $\text{VOCl}_3$  ist. Roscoe hat V in reinem Zustande zuerst erhalten.

Vorkommen im Mottramit  $(\text{CuPb})_5\text{V}_2\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Ausgangspunkt zur Darstellung der V-Verbindungen, Descloizit  $\text{Pb}_2(\text{Zn}_2)\text{V}_2\text{O}_7$ , Dechenit  $\text{Pb}[\text{Zn}, \text{Cu}]\text{V}_2\text{O}_6$ , Pucherit  $\text{BiVO}_4$ , Vanadinit  $3\text{Pb}_3\text{V}_2\text{O}_5 + \text{PbCl}_2$ , Volborthit  $(\text{CuCa})_3\text{V}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$ , Psittacinit  $\text{H}_2(\text{PbCu})_4 + \text{V}_2\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O}$ , Eusynchit  $(\text{PbZn})_3\text{V}_2\text{O}_8$  und Roscoelit  $(4\text{AlVO}_4 + \text{K}_4\text{Si}_3\text{O}_{20} + \text{H}_2\text{O})$ . In geringerer Menge im Uranpecherz (A. 41. 345; 102. 383), in der Mansfelder Kupferschlacke, in allen Bohnerzen (Böttger, Ch. C. 1873. 514), in den Bohnerzen von Steinlade und Haverloh (Bodemann, P. A. 55. 633), in Eisenerzen, Thonen, Basalt, Trapp und in einigen Rutilen, im Bleimineral von Leadville (9,14%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) (W. Hes., Engin. Mining. Journ. 33. 236). Von Rammelsberg und Schöne (A. B.

1864. 681) in der Soda, in Aetznatron und phosphorsaurem Natron nachgewiesen. E. Donath (D. 240. 318).

Gewinnung der V-Verbindungen aus den Erzen. Die Verarbeitung der Vanadinerze geht meistens auf die Herstellung von Ammoniumvanadat oder Vanadinsäure hinaus. Nach Sefström und Berzelius glüht man Frischschlacken des Taberger Eisens mit  $\text{KNO}_3$ , wobei lösliches vanadinsaures Kalium entsteht, fällt mit Ba- oder Pb-Salz und zersetzt das gebildete Baryum- resp. Bleivanadat durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die gelöste  $\text{V}_2\text{O}_5$  wandelt man in vanadinsaures Ammonium um und erhält durch Glühen desselben die Vanadinsäure. Man kann die Säure auch aus ihren Alkalisalzen durch Gerbstoff als gerbsaures Salz abscheiden. — Wöhler (A. 78. 125) glüht gepulvertes Bohnerz eine Stunde lang mit einem Drittel seines Gewichtes  $\text{KNO}_3$ , zerreibt die Masse und kocht mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$  aus. Die gelbe, filtr. Lsg. enthält vanadin-, chrom-, arsen-, phosphor-, kiesel- und salpetrigsaures Kalium und Aluminium. Sie wird nicht vollständig mit  $\text{HNO}_3$  neutralisirt und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  abfiltr. Das Filtr. wird mit  $\text{BaCl}_2$  gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gekocht. Die filtr., rothgelbe, saure Lsg. wird mit  $\text{NH}_3$  neutralisirt, konz., mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  vanadinsaures Ammonium gefällt und dies mit einer ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. und Alk. ausgewaschen. Beim Erhitzen des Salzes entsteht schwarzrothes  $\text{V}_2\text{O}_5$ , welches beim Erkalten kryst. erstarrt. — V-haltige Frischschlacke glüht Wöhler mit dem gleichen Gewichte  $\text{KNO}_3$  und ebensoviel  $\text{K}_2\text{CO}_3$  eine Stunde lang mässig, kocht mit  $\text{H}_2\text{O}$  aus und filtr. die Lsg. Nach fast vollständiger Neutralisation mit  $\text{HNO}_3$  lässt man  $\text{KNO}_3$  auskryst. und fällt die Mutterlauge mit Bleiacetat. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit rauchender  $\text{HCl}$  und Alk. digerirt und zum Sieden erh., wobei sich  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{SiO}_2$  abscheiden. Man filtr., dampft die Lsg. zur Syrupsdicke ein, versetzt dieselbe mit konz. Kalilauge im Ueberschuss, leitet  $\text{Cl}$  ein, bis sich die Metalloxyde wieder gelöst haben, und stellt dann das Ammoniumsalz dar. Vanadinit löst man in  $\text{HNO}_3$ , fällt Pb durch  $\text{H}_2\text{S}$ , dampft die Lsg. von Tetroxyd zur Trockne ein und erh., wobei  $\text{V}_2\text{O}_5$  zurückbleibt (Graham-Otto 1881. 2. Abth. 1201). — L'Hôte (C. r. 101. 1151) glüht Vanadinit mit dem vierfachen Gewicht Kienruss und Oel gemengt und erh. dann im  $\text{Cl}$ -Strome bei  $300^\circ$ . Bei  $210^\circ$  destillirt schon  $\text{VOCl}_3$ . Aus dem bei  $126,5^\circ$  siedenden Oxychloride (SG. 1,854 bei  $18^\circ$ ) lassen sich die anderen V-Verbindungen herstellen. — Patera (D. 141. 373; v. Hauer, J. pr. 69. 118) gewinnt V als Nebenprodukt bei der Darstellung des Urangelb aus Uranpecherz, indem er das geröstete Erz mit 15 Soda und 2 Salpeter mehrere Male röstet und dann auslaugt. Nach dem Fällen der Arsensäure mit Magnesiamischung wird aus dem Filtr. das Ammoniumsalz des V abgeschieden oder gerbsaures Vanadin gefällt. Zur Reinigung des vanadinsauren Ammoniums löst man es in heissem, etwas ammoniakalischem  $\text{H}_2\text{O}$  und lässt kryst.

Aus basischen Schlacken von Creuzot. Nach G. Witz und F. Osmond (Bl. de Rouen 1882. 189; C. r. 95. 42; Bl. Soc. chim. 38. 49) enthalten diese Schlacken gegen 2%  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Die zerkleinerte Schlacke wird mit  $\text{HCl}$  von 21 bis  $22^\circ$  Bé. mehrere Tage lang digerirt, die Lsg. vom Rückstand abgezogen und mit  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt. Es resultirt eine hypovanadinsäurehaltige Flüss., welche man mit Ammoniumacetat



fällt. Röstet man diesen Niederschlag an der Luft und digerirt ihn mit verd.  $\text{NH}_3$ , so erhält man eine Lsg. von Orthovanadat, aus welcher durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Ammoniummetavanadat gefällt wird.

Darstellung des Metalls. V wird nur aus dem Dichlorid durch anhaltendes Glühen im H-Strome rein erhalten. Der Prozess dauert bei Anwendung von 1 bis 4 g Dichlorid 40 bis 80 Stunden (Graham-Otto, 1881. 2. Abthl. S. 1205). Die Vanadinoxyde werden auf diese Weise nicht reduziert. Schafarik (W. A. 33. 16) erhielt durch Erh. des Oxychlorids in H nur ein Gemisch niederer Oxychloride. Das Berzelius'sche V, durch Glühen von  $\text{V}_2\text{O}_5$  mit K erhalten, bestand aus niederen Oxyden des V, das durch Glühen von Vanadinoxytrichlorid im  $\text{NH}_3$ -Strom erhaltene war Stickstoffvanadin (Schafarik, W. A. 33. 5; Uhrlaub, J. 1858. 169; Roscoe, Suppl. 7. 81).

Eigenschaften. Hellgraues, unter dem Mikroskop kryst. und silberglänzendes Pulver, SG. 5,5 bei  $15^\circ$ . Unter starkem Druck nicht zu einer zusammenhängenden Masse zusammenpressbar; nicht magnetisch. An der Luft oxydirt es sich langsam, schneller beim Erhitzen unter Erglühen und Bildung von Vanadinsäureanhydrid. In Cl verbrennt es zu dunkelbraunem Tetrachlorid und bildet bei Rothglut mit N bronzefarbenes Stickstoffvanadin VN (Roscoe, A. Suppl. 7. 70). HCl oder verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  greifen V nicht an, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist es mit grüngelber Farbe, in  $\text{HNO}_3$  mit blauer Farbe lösl. Schmelzende Alkalien verwandeln es unter H-Entwicklung in vanadinsaures Alkali. Verbindet sich leicht mit Si und Pt. V gibt im elektrischen Funken ein Linienspectrum, das im Blau und Indigoblau helle Linien zeigt (Thalén, A. [4] 18. 243). Das auf obige Weise dargestellte Metall enthält stets etwas H eingeschlossen.

Erkennung. Von  $\text{H}_2\text{S}$  werden die angesäuerten Lsgn. der  $\text{V}_2\text{O}_5$  nicht gefällt, es tritt Reduktion bis zum Dioxyd ein. Schwefelammonium erzeugt in den Salzlsgn. einen braunen Niederschlag, welcher in gelbem Schwefelammonium mit brauner, in farblosem mit kirschrother Farbe lösl. ist. Gerbsäure fällt die neutralen oder mit Essigsäure angesäuerten Lsgn. der Vanadinate blauschwarz. Zn sowie  $\text{H}_2\text{S}$  reduzieren die  $\text{V}_2\text{O}_5$  und rufen in ihren Salzen Blaufärbung hervor. Die Boraxperle wird durch die Oxyde des V in der Oxydationsflamme gelb gefärbt, in der reduzierenden in der Hitze braun, beim Erkalten grün (Cr-ähnlich), ebenso die Phosphorsalzperle.  $\text{AgNO}_3$ , Bleiacetat und  $\text{BaCl}_2$  geben gelbe Niederschläge, die sich allmählich entfärben,  $\text{HgNO}_3$  einen rothen Niederschlag. Eine angesäuerte Lsg. eines Vanadats mit einer Lsg. von Wasserstoffsuperoxyd in Ae. geschüttelt, färbt denselben dunkelroth (Werther, J. pr. 88. 195).

AG. Von Roscoe (A. Suppl. 6. 77) durch Reduktion von  $\text{V}_2\text{O}_5$  zu Sesquioxyd mittelst H zu 51,24, durch Analyse des Vanadyltrichlorids zu 51,29 gefunden. Berzelius (P. A. 22. 15) und Crudnowicz (P. A. 120. 32) geben 52,39 und 55,35 an. Nach Seubert und Mayer 51,1.

Anwendung. V dient in der Schwarzdruckfärberei als ein die Oxydation begünstigendes Mittel. G. Witz (Bl. de Rouen 1881. 206).

## Vanadin und Sauerstoff.

Das V gibt mit O fünf Verbindungen:  $V_2O$  Monoxyd,  $V_2O_2$  Dioxyd,  $V_2O_3$  Trioxyd,  $V_2O_4$  Tetraoxyd,  $V_2O_5$  Pentoxyd.

### Vanadiumoxyd.

$V_2O$ ; MG. 118,2; 100 Thle. enthalten 86,5 V, 13,5 O.

Durch langsame Oxydation des V an der Luft erhalten, braunes Pulver, welches beim Erh. unter Erglühen in höhere Oxyde übergeht.

### Vanadiumdioxyd.

$V_2O_2$  oder  $VO$ ; MG. 134,2; 100 Thle. enthalten 76,2 V und 23,8 O.

**Bildung und Darstellung.** Durch Erh. höherer Oxyde mit K, Durchleiten von Vanadinoxytrichloriddampf, mit viel trockenem H gemischt, über glühende Kohlen (Schafařík, A. 109. 85).

**Eigenschaften.** Hellgraues Pulver oder metallisch glänzende Krusten vom SG. 3,64, bildet beim Erhitzen in O Pentoxyd, in Cl Oxytrichlorid. In  $H_2O$  unlösl., lösl. in verd. Säuren unter H-Entwicklung und Bildung einer lavendelblauen Lsg. von Dioxydsalz. In einer verd. Lsg. der  $V_2O_5$  in heisser konz.  $H_2SO_4$  entsteht mit Natriumamalgam, Cd, Zn ebenfalls  $V_2O_2$ . Die Lsg. absorbiert stark O und entfärbt Indigoblau. Durch  $NH_3$  oder KOH wird braunes, leicht oxydirbares Hydroxyd ausgeschieden.

### Vanadintrioxyd.

$V_2O_3$ ; MG. 150,3; 100 Thle. enthalten 68,1 V, 31,90 O.

**Bildung und Darstellung.** Durch Reduktion des Pentoxyds durch H bei Rothglut (Schafařík, A. W. 33. 1). Schon 1% Phosphorsäure verhindert leicht die Reduktion (Roscoe, A. Suppl. 6. 85). Beim Durchleiten eines Gemisches von H und dampfförmigem  $VOCl_3$  durch ein glühendes Rohr in schwarzen, glänzenden Kryst. erhalten. Nach Berzelius schmilzt man  $V_2O_5$  im Kohletiegel.

**Eigenschaften.** Schwarzes, dem Graphit ähnliches Pulver oder schwarze, glänzende Kryst., lösl. in  $H_2O$  unter Zutritt von Luft, lösl. in  $HNO_3$ , unlösl. in Alkalien, nach Schafařík (A. W. 47. 246) auch in mässig verd. HCl zur dunkelschwarzgrünen Flüss. lösl. Eine Lsg. des Trioxyds erhält man durch Reduktion einer verd. schwefel-

sauren Lsg. von  $V_2O_5$  mittelst Mg. Es reagirt schwach alkalisch. Cl bildet in der Hitze  $VOCl_3$  und  $V_2O_5$ . Im stärksten Gebläsefeuer unschmelzbar. SG. 4,72 bei  $16^\circ$ . Guter Leiter der Elektrizität.

### Vanadintetroxyd.

#### Vanadinigsäureanhydrid.

$V_2O_4$ ; MG. 166,2; 100 Thle. enthalten 61,5 V, 38,5 O.

**Bildung und Darstellung.** Bei allmählicher Oxydation des schwarzen Trioxydes, oder durch Erhitzen von 5 Thln. Sesquioxid mit 6 Thln. Pentoxyd bis zum starken Glühen bei Luftabschluss. Durch Elektrolyse von geschmolzenem Pentoxyd (Buff und Wöhler, A. 110. 277). Durch Erh. des Oxychlorids  $V_2O_4Cl_2 + 5H_2O$  im  $CO_2$ -Strom (Crow, Am. Soc. 1876. [2] 453).

**Eigenschaften.** Glänzendes, dunkelstahlfarbenes Krystallpulver oder kleine, indigblaue Kryst., bei der Erweichungs-T. des Glases unschmelzbar. In Säuren mit blauer Farbe lösl. Aus der Lsg. fällt  $Na_2CO_3$  ein grauweisses Hydroxyd (Vanadinige Säure)  $V_2O_5(OH)_4 + 5H_2O$ , welches zur schwarzen Masse eintrocknet, bei  $100^\circ$  4 Mol.  $H_2O$  verliert und in Säuren und Alkalien lösl. ist.

Salze des Vanadintetroxyds. Divanadylsalze entstehen aus dem Hydroxyd  $V_2O_5(OH)_4$  durch Ersatz der 4H-Atome durch einen Säurerest und enthalten das vierwerthige Radikal  $V_2O_4^{IV}$ .

**Hypovanadate** entstehen aus dem Hydroxyd  $V_2O_5(OH)_4$  durch Behandeln mit Basen und leiten sich von dem verdoppelten Molekül  $V_4O_{16}$  resp. dessen Hydrat  $V_4O_{17}(OH)_2$  ab. Die Hypovanadate der Alkalimetalle entstehen allmählich bei Zusatz von überschüssigem Alkali zu einer konz. Lsg. des Chlorids oder Sulfats in glänzenden, rothbraunen Schuppen, die der alkalischen Erden und Schwermetalle durch Wechsellöserzersetzung. Erstere sind in  $H_2O$  lösl., die beiden letzteren unlösl. Es sind bekannt: Kaliumdihypovanadat  $K_2V_4O_{16} + 7H_2O$ ; Natriumdihypovanadat  $Na_2V_4O_{16} + 7H_2O$ ; Ammoniumdihypovanadat  $(NH_4)_2V_4O_{16} + 3H_2O$ ; Silberhypovanadat  $Ag_2V_2O_5$ , schwarz kryst.;  $PbV_2O_5$  braun, amorph.

### Vanadinpentoxyd.

#### Vanadinsäureanhydrid.

$V_2O_5$ ; MG. 182,2; 100 Thle. enthalten 56,1 V, 43,9 O.

**Darstellung.**  $V_2O_5$  erhält man durch Glühen von reinem vanadinsaurem Ammonium, welches man nach den oben angeführten Methoden gewinnt. Ganz reine Säure durch Zersetzen des Oxytrichlorids mit  $H_2O$  (Schafarik, A. W. 33. 7). Die aus Vanadinerzen (s. o.) gewonnene

$V_2O_5$  (resp. vanadinsaures Ammonium) enthält noch  $SiO_2$ ,  $H_3PO_4$ , auch Wolframsäure. Die technische  $V_2O_5$  löst man daher mehrere Male in  $NH_3$  und fällt durch  $NH_4Cl$  vanadinsaures Ammonium, oder man trägt in die geschmolzene Säure Salpeter ein, löst das gebildete Kaliumvanadinat in  $H_2O$  und fällt mit  $NH_4Cl$  Ammoniumvanadinat, durch Behandeln mit  $HFl$  entfernt man  $SiO_2$ . Bei Gegenwart von Wolframsäure digerirt man  $V_2O_5$  mit heisser, verd.  $H_2SO_4$  (gleiche Volumen), wobei Vanadinsulfat in Lsg. geht und Wolframsäure wie Wolframoxyd zurückbleiben. Die Lsg. dampft man für sich oder mit Oxalsäure ein, wobei im letzteren Falle Divanadylsulfat entsteht, welches man glüht. Die Mutterlauge enthält nach Schafarik immer noch etwas Vanadintetroxyd. v. Hauer stellt saures Ammoniumvanadinat dar und kryst. aus essigsäurehaltigem  $H_2O$  solange um, als noch ein Rückstand von gelber Wolframsäure bleibt. Nach C. Friedheim (B. 1889. 355) fällt man mit einer konz. Quecksilberoxydulnitratlsg. und frisch gefälltem  $HgO$  und behandelt dann mit rauchender  $HCl$ . Phosphorsäure entfernt man durch Glühen mit  $Na$  und Auslaugen der Masse mit  $H_2O$ . Der Rückstand enthält dann ein Gemenge von Oxyden, welche durch  $HNO_3$  oxydirt werden.

Eigenschaften.  $V_2O_5$  bildet nach Ditte (C. r. 101. 698) drei Modifikationen: eine rothe, gelbe und krystallinische.

Die rothe Modifikation entsteht durch Glühen von Ammoniumvanadat in einem geschlossenen Platintiegel, Behandeln des Rückstandes mit  $HNO_3$  und abermaliges Glühen. Dunkelrothe, ockerartige, hygroskopische Masse, welche dunkelrothe, in  $H_2O$  lösl. Hydrate mit 1 und 2 Mol.  $H_2O$  bildet. Die dunkelrothe Lsg. enthält im Liter bei  $20^\circ$  8 g  $V_2O_5$ , sie trübt sich weder beim Kochen, noch auf Zusatz von Alk.  $HNO_3$  bildet einen flockigen, röthlichen Niederschlag, der im Ueberschuss der Säure lösl. ist.  $KCl$ ,  $NaCl$  oder andere Salze veranlassen in der rothen Lsg. einen rostfarbenen Niederschlag von Vanadinsäurehydrat, der nach dem Auswaschen eine dem Schwefelantimon ähnliche Farbe annimmt und eine zweite Varietät des Hydrats  $V_2O_5 \cdot 2H_2O$  ist. Behandelt man eine farblose, kalte Ammoniumvanadatlg. mit  $HNO_3$  und erw. auf  $80^\circ$ , so entsteht ein rother Niederschlag, der nach dem Trocknen wohl obige Zusammensetzung, aber andere Eigenschaften besitzt. Die in der Kälte ges. Lsg. enthält gegen 0.5 g  $V_2O_5$  im Liter.

Die gelbe Modifikation entsteht beim Erhitzen des Ammoniumvanadats im Luftstrome auf  $440^\circ$  als gelbes, schwach grünliches Pulver. Absorbirt nicht  $H_2O$  aus der Luft und ist schwerlöst. in  $H_2O$ .

Die kryst. Modifikation entsteht durch Behandeln der zweiten Modifikation mit  $HNO_3$  und nachheriges Schmelzen, nach dem Erstarren fettglänzende Nadeln bildend. Fast unlöst. in  $H_2O$ , 1 l enthält nur 0.05 g  $V_2O_5$  gelöst, bildet keine Hydrate.

Nach Nordenskjöld (Oefvers. of Sv. Vet. Akad. Förh. 1860. 6; P. A. 160; J. 1860. 164) gehören die durch Schmelzen gewonnenen Kryst. der  $V_2O_5$  dem rhombischen System an ( $\infty P_\infty$ ,  $\infty P_\infty$ ,  $\infty P$ ,  $\infty P_{20}$ ). Ein Gehalt an Dioxyd oder an einem anderen Oxyd (Schwermetall) hindert die Krystallisation. SG. der kryst. Säure 3.5 bei  $20^\circ$  (Schafarik). Leitet die Elektrizität nur im geschmolzenen Zustande (Berze-

lius).  $V_2O_5$  mit KCN geschmolzen, bildet nach Ditte (C. r. 103. 55) Trioxyd, eine Lsg. von KCN Kaliumhypovanadat und Kaliumvanadat. Analog wirken  $NH_4Cl$  und  $NaCl$ .  $V_2O_5$  mit  $KBr$  geschmolzen, liefert nach Ditte (l. c.) nach dem Auslaugen mit  $H_2O$  glänzende Blättchen des Hypovanadats  $K_2O \cdot 2V_2O_4$ , während beim Eindampfen Kaliumvanadat entsteht. Eine Lsg. von  $KJ$  zu der heissen Lsg. des  $V_2O_5$  gesetzt, gibt eine rothe, J-haltige Flüss. und einen grünen, kryst. Niederschlag von  $K_2O \cdot 2V_2O_4 \cdot H_2O$ , nach starkem Eindampfen  $2K_2O \cdot V_2O_5$ . Mit  $KFl$  geschmolzen (Ditte, C. r. 105. 1067), bildet die Säure zahlreiche, kryst. Doppelverbindungen, z. B.  $3V_2O_5 \cdot 2KFl + 5H_2O$ ;  $4V_2O_5 \cdot 2KFl + 8H_2O$ ;  $2V_2O_5 \cdot 2KFl + 8H_2O$  etc.

$V_2O_5$  wird leicht desoxydirt von  $Zn$  zu  $V_2O_3$  (oder  $V_4O_6$ ),  $V_5O_6$ ,  $V_6O_7$ ,  $V_7O_8$ , von  $SO_2$  und  $H_2S$  zu  $V_2O_4$ , von  $Mg$  zu  $V_2O_3$ ; ferner reduzieren Zucker, Alk., Weinsäure, Oxalsäure und  $HNO_2$  (Roscoe, Rammeisberg, A. B. 1880. 787). Nach Ditte (C. r. 101. 151) wirkt  $H$  bei  $100^\circ$  noch nicht ein, bei  $140^\circ$  findet langsame Reduktion statt mit zuerst dunkelblauer ( $V_2O_4$ ), dann dunkelgrüner ( $V_2O_3$ ) Färbung. Dieselbe Reduktion erfolgt beim Erhitzen von Ammoniumvanadat. Geschmolzene und wieder gepulverte Säure widersteht theilweise der Reduktion. Ist  $V_2O_4$  vorhanden, so entsteht noch ein intermediäres Oxyd  $V_4O_9 = V_2O_4 \cdot V_2O_5$ . Man erhält dieses durch Erhitzen des Ammoniumsalzes an der Luft bis zur fast vollkommenen Schmelze. Die mit verd.  $NH_3$  ausgekochte Masse liefert schöne, glänzende Nadelchen oder dunkelblaue Kryställchen (Ditte l. c.). Ditte hat auch ein Oxyd  $V_4O_7$  als dunkelblaues, kryst. Pulver erhalten.

$V_2O_5$  bildet drei Hydrate, welche den drei Phosphorsäuren entsprechen.

**Orthovanadinsäure**  $H_3VO_4$  ist nur in Salzen bekannt.

**Pyrovanadinsäure**  $H_4V_2O_7$  entsteht beim Füllen eines Tetra- oder Hexavanadats mit  $HNO_3$ . Brauner, dem Eisenhydroxyde ähnlicher Niederschlag, gibt über  $H_2SO_4$  getrocknet 1 Mol.  $H_2O$  ab (v. Hauer). Die wässerige Lsg. röthet zwar Lackmuspapier, jedoch nimmt  $H_2O$  nur gegen 0,001 seines Gewichtes davon auf. Die Lsg. ist hellgelb. In Alk. unlösl., in Weingeist in geringen Mengen, in Säuren lösl. Verd.  $NH_3$  löst die geglühte Säure langsam, frisch gefälltes Hydrat leicht auf (v. Hauer). Organische Substanzen wie Alk. und Zucker, dann auch  $SO_2$ ,  $H_2S$  und  $HNO_2$  reduzieren die Säure. In der rothgelben, salzsauren Lsg. entwickelt sich allmählich  $Cl$  unter Grünfärbung der Lsg.

**Metavanadinsäure**  $HVO_3$  oder  $VO_2 \cdot OH$  wird nach Gerland (B. 1876. 872) durch Kochen von Kupfervanadat mit  $H_2SO_3$  erhalten. Gelbe Kryst., welche sich an der Luft theilweise oxydiren und durch öfteres Kochen mit  $SO_2$  glänzende Schuppen von Metavanadinsäure bilden. Man versetzt eine  $NH_4Cl$  im Ueberschuss enthaltende Lsg. von  $CuSO_4$  solange mit Ammoniumvanadat, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, und erh. dann auf  $75^\circ$ . Die Metavanadinsäure scheidet sich in glänzenden, goldgelben Flittern ab. Verunreinigungen von amorpher  $V_2O_5$  entfernt man durch Waschen mit verd.  $H_2SO_4$  und  $SO_2$ . Zinkvanadat gibt auch Metavanadinsäure. Metavanadinsäure ist unveränderlich an der Luft, deckt sehr gut und lässt sich als Farb

verwenden, gleicht im Glanz der echten Goldbronze. Die frisch-bereitete Lsg. in flachen Schalen bei niederer T. rasch verdunstet, hinterlässt einen kryst. Rückstand, der sich in kaltem  $H_2O$  klar löst und aus welchem sich beim Erhitzen unlösl.  $V_2O_5$  abscheidet. Die Lsg. der Dialyse unterworfen, lässt fast jede Spur Salze durchgehen, während lösl. Vanadinsäure zurückbleibt. Nach starkem Eindampfen setzt die Lsg. rothes, amorphes  $V_2O_5$  ab. Nach Guyard (Bl. [2] 25. 356) enthält die Metavanadinsäure  $NH_3$  und soll ein vanadinsaures Ammonium  $(NH_4)_2V_6O_{16}$  sein.

Vanadinsäure bildet mit Säuren komplexe Säuren. Diese Säuren betrachten Friedheim und Szamatólski (B. 1890. 1530) als Salze und die Salze derselben als Doppelsalze. Näheres siehe bei Phosphorvanadinsäure.

Durch Einwirkung von  $V_2O_5$  auf eine Reihe von  $NH_4$ -Salzen hat Ditte (C. r. 102. 1019) verschiedene Salze der komplexen Säuren erhalten und zwar:  $4V_2O_5, P_2O_5, 3(NH_4)_2O + 16H_2O$  (granatrothe Kryst.);  $2V_2O_5, 4P_2O_5, 5(NH_4)_2O + 24H_2O$  (grüngelbe Prismen);  $3V_2O_5, 2P_2O_5, 5(NH_4)_2O + 24H_2O$ ;  $2V_2O_5, 4As_2O_5, 5(NH_4)_2O + 18H_2O$  (citronengelbe Blättchen);  $2V_2O_5, 4MoO_3, 3(NH_4)_2O + 9H_2O$  (seideglänzende Nadeln);  $V_2O_5, 5W_2O_3, 2(NH_4)_2O + 10H_2O$  (dunkelrothe Octaëder);  $2V_2O_5, 5J_2O_5, 3(NH_4)_2O + 20H_2O$  (gelbe Blättchen);  $3V_2O_5, 4C_2H_4O_2, 8(NH_4)_2O + 12H_2O$  (gelbe, monokline Prismen);  $V_2O_5, 2CrO_3, 2(NH_4)_2O, 7H_2O$ , entsteht durch Auflösen von  $V_2O_5$  in Ammoniumchromat bei  $60^\circ$ . Die rothe Lsg. gibt im Vakuum verdampft kleine Kryst. obiger Formel. Dampft man jedoch kochend ein, so bilden sich gelbe Kryst. des Ammoniumtrivanadats. Ammoniumjodat, -borat und -acetat geben ebenfalls Trivanadat. Von Gibbs (Am. Acad. Proc. 21. 50; J. 1885. 527) ist eine grosse Reihe komplexer Vanadinsäuren und deren Salze dargestellt worden. So bilden sich Phosphovanadate wie die Phosphowolframate und -molybdate, wenn vanadinsäure Alkalien mit freier Phosphorsäure erh., oder phosphorsaure Alkalisalze mit  $V_2O_5$  oder einem sauren vanadinsäuren Salze digerirt werden. Die Salze der Schwermetalle werden beim Kochen der Divanadate dieser Oxyde mit Lsgn, der Alkaliphosphate oder mit Phosphorsäure gebildet. Die Salze kryst. schön und haben eine gelbe bis orangerothe Farbe.

Salze der Vanadinsäure. Vanadate. Die Vanadinsäure tritt wie die Phosphorsäure drei-, zwei- und einbasisch auf und bildet drei Reihen von Salzen: Ortho-, Pyro- und Metavanadate. Die von Hauer (J. pr. 69. 388) aufgestellten, den Di- und Trichromaten entsprechenden Reihen von Salzen gehören nach Roscoe der Tetra- ( $H_2V_4O_{11}$ ) und Hexavanadinsäure ( $H_2V_6O_{16}$ ) an. Carnelly (A. 166. 155) gibt noch andere Polyvanadate an. Die orthovanadinsäuren Salze sind wenig beständig, indem die lösl. sich schon beim Stehen der Lsg., die unlösl. bei dem geringsten Säurezusatz in pyro- und metavanadinsäure Salze verwandeln. Die vanadinsäuren Salze sind grösstentheils in Weingeist unlösl. Mit Galläpfelaufguss geben sie nach einiger Zeit eine dunkle Flüss. (die zur Benutzung als Tinte empfohlen wurde). Mit salzsaurem Anilin in Berührung erzeugen sie Anilinschwarz, ist noch genügend  $KClO_3$  vorhanden (zur Oxydation des Vanadindioxyd zu Pentoxyd), so vermag 1 Thl. vanadinsaures Alkali 1000 Thle. Anilinsalz in Anilinschwarz zu verwandeln,

wovon man in der Technik Gebrauch gemacht hat. Kochendes  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt divanadinsaure Salze unter Abscheidung noch saurer Salze oder unter Fällung von Vanadinsäure (Norblad).

**Vanadinsaures Vanadinoxid** hat O. Manasse durch Auflösen oxydhaltiger  $\text{V}_2\text{O}_5$  in KOH, als dunkelblaues Pulver erhalten. Man kann es als ein Gemisch von  $\text{V}_2\text{O}_5 + 3\text{V}_2\text{O}_4$ , oder von  $\text{V}_4\text{O}_9 + 2\text{V}_2\text{O}_4$  betrachten.

**Vanadinpentoxyd und Tetroxyd.** Schwarzes Trioxyd geht an der Luft nach einigen Monaten durch Aufnahme von O und Feuchtigkeit in eine licht graugrüne Verbindung über (Roscoe), der nach J. Briesley (Soc. 1886. 30) die Formel  $\text{V}_2\text{O}_4, 2\text{V}_2\text{O}_5 + 8\text{H}_2\text{O}$  zukommt. Ein anderes Oxyd  $3(\text{V}_2\text{O}_4, \text{V}_2\text{O}_5) + 8\text{H}_2\text{O}$  wird durch gelindes Erhitzen des unten angeführten unlösl.  $\text{NH}_4$ -Salzes erhalten. Salze solcher Oxyde erhält man durch Zusatz von alkalischen Metavanadaten zu der blauen Lsg. von schwefelsaurem Vanadindioxyd und Hinzufügen von Alkali in metallglänzenden, purpurnen Kryst.

## Vanadin und Chlor.

### Vanadindichlorid.

$\text{VCl}_2$  oder  $\text{V}_2\text{Cl}_4$ ; MG. 121,8 oder 243,6; 100 Thle. enthalten 41,9 V und 57,9 Cl.

Entsteht durch Leiten eines Gemenges von H und Tetrachlorid-dampf durch ein dunkelrothglühendes Glasrohr; apfelgrüne, glimmerglänzende, hexagonale Tafeln von SG. 3,23, sehr hygroskopisch, in  $\text{H}_2\text{O}$  mit violetter Farbe, unter Bildung von salzsaurem Vanadinoxidul lösll., letzteres bleicht Lackmus und Indigolsg. In Alk. mit blauer, in Ae. mit grüngelber Farbe lösll. Wird von H zu Metall reduziert, bei Einwirkung von trockenem  $\text{NH}_3$  bei Weissglut entsteht VN (Roscoe, A. Suppl. 7. 79).

### Vanadintrichlorid.

$\text{VCl}_3$ ; MG. 157,2; 100 Thle. enthalten 32,5 V und 67,5 Cl.

Wird durch Erhitzen des Tetrachlorids erhalten. Die bei der Dest. zurückbleibenden Kryst. werden im  $\text{CO}_2$ -Strome bei  $160^\circ$  getrocknet. Entsteht auch als Nebenprodukt bei der Darstellung von  $\text{VCl}_2$ . Nach Halberstadt (B. 1882. 1619) entsteht es aus dem O-freien Vanadintrisulfid durch Erhitzen desselben im Cl-Strome. Die destillirende Flüss. ist eine Lsg. des Trichlorids in Chlorschwefel, die durch nochmalige Dest. gereinigt wird. Der bei  $140^\circ$  bleibende Rückstand wird durch Erhitzen im  $\text{CO}_2$ -Strome von den letzten Spuren Chlorschwefel befreit. Glänzende, pfirsichrothe, dem Chromchlorid ähnliche Tafeln, SG. 3,0 bei  $18^\circ$ , zerfließt an der Luft zu einer braunen Flüss., welche durch HCl grün, durch O-Aufnahme blau

gefärbt wird. In Alk. mit grünlichblauer, in Ae. mit grüner Farbe lösl. An der Luft erh. bildet es unter Erglühen  $V_2O_5$ . Nicht flüchtig beim Erhitzen im H-Strome, bei stärkerem Erhitzen in H verliert es 1 At., bei noch stärkerem alles Cl.

### Vanadintetrachlorid.

$VCl_4$ ; MG. 192,58. 100 Thle. enthalten 26,5 V und 73,50 Cl.

Zur Darstellung erh. man freies V oder VN in trockenem, luftfreiem Cl-Strome zum Rothglühen und erw. das übergegangene unreine Tetrachlorid, so lange noch Trichlorid dest. In den Rückstand leitet man abermals Cl bis zur Sättigung, und erh. mehrere Stunden unter Durchleiten trockener  $CO_2$  zum Sieden. Man leitet den Dampf des Oxytrichlorids mit Cl gemischt langsam über eine lange Schicht rothglühender Zuckerkohle. Die so erhaltene dunkle Flüss. wird noch drei- bis viermal ebenso behandelt, wobei in der Retorte immer Trichlorid bleibt, welches sich jedoch bei vorsichtigem Erhitzen im trockenen Cl-Strome als Tetrachlorid verflüchtigt. Dunkelbraunrothe, dicke Flüss., welche bei 760 mm Druck bei  $154^\circ$  siedet. SG. bei  $0^\circ$  1,8584, bei  $8^\circ$  1,8363, bei  $30^\circ$  1,8159, D. 6,78, berechnet 6,675. Die Neigung der Verbindung, beim Erhitzen in  $VCl_3$  und Cl zu zerfallen, erschwert die Bestimmung. Zerfällt langsam in der Kälte. leichter am Licht (auch in zugeschmolzenen Röhren), schnell beim Erhitzen in Trichlorid und Cl. Ist noch bei  $18^\circ$  flüssig und nimmt weder bei dieser T. noch bei einer anderen mehr Cl auf, wird beim Erhitzen mit Br im zugeschmolzenen Rohr auf  $180^\circ$  fest. Stösst an der Luft weisse Dämpfe aus und zersetzt sich mit  $H_2O$ , eine blaue Lsg. von salzsaurem Dioxyd bildend. Wirkt auf absoluten Weingeist und Ae. heftig ein (Roscoe).

**Vanadinoxymonochlorid.** Vanadylmonochlorid  $VOCl$  entsteht durch gemässigte Reduktion des Oxytrichlorids durch H als flockiges, braunes, in  $H_2O$  unlösl. Pulver, in  $HNO_3$  lösl. (Roscoe).

**Vanadinoxydichlorid**  $VOCl_2$  entsteht durch Erhitzen von Oxytrichlorid mit Zn in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf  $400^\circ$ , wobei Chlorzink, Vanadindioxyd und ein Sublimat von  $VOCl_2$  entstehen. Der Theil der Röhre, welcher die Krystalle enthält, wird schnell in ein weiteres Rohr geschoben und im trockenen  $CO_2$ -Strome auf  $130^\circ$  erh., um beigemengtes Oxytrichlorid zu entfernen. Man leitet Oxytrichlorid mit H durch ein glühendes Rohr. Glänzend grasgrüne Tafeln, welche an der Luft zerfliessen, von  $H_2O$  langsam zersetzt werden. SG. 2,88 bei  $15^\circ$ . In verd.  $HNO_3$  lösl. (Roscoe).

**Vanadinoxyltrichlorid**  $VOCl_3$ ; MG. 173,1; 100 Thle. enthalten 29,5 V, 9,2 O, 61,3 Cl. Entsteht durch Einwirkung von Cl auf Vanadindioxyd und neben Pentoxyd, durch Erhitzen des Trioxyds im Cl-Strom. Zur Darstellung erh. man ein Gemisch von Pentoxyd und reiner Zuckerkohle in trockenem H, lässt darin erkalten und glüht dann im Cl-Strome. Das Destillat wird am Rückflusskühler mehrere Stunden im  $CO_2$ -Strome erh. und dann über Na rektifizirt (Roscoe). Man erw. das Sesquioxyd gelinde im trockenen Cl-Strome (Berzelius). Klare, leicht bewegliche,



hellgelbe Flüss. (Schafarik, Berzelius, Roscoe), SG. 1,764 bei 20°, 1,841 bei 14,5° (Schafarik), 1,836 bei 17,5°, 1,828 bei 24° (Roscoe); nach Thorpe bei 0° 1,865, beim Sied. (127,19°) 1,6307; Sied. 126,7° bei 767 mm Druck (Roscoe), erstarrt noch nicht bei -15°. D. nach Schafarik 6,41 (bei 227°), nach Roscoe 6,108 (186°), nach Thorpe (C. N. 24. 287) 8,064, während die Formel 6,003 verlangt. An der Luft stösst es dicke, gelbrothe Dämpfe aus; mit wenig H<sub>2</sub>O wird es blutroth und dick, in vielem H<sub>2</sub>O mit blassgelber Färbung lösl. In absolutem Alk. mit rother Farbe lösl.; die Lsg. wird unter Reduktion des V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> rasch blau. Mit trockenem Ae. entsteht bei 2- bis 3stündigem Erhitzen eine Doppelverbindung VOCl<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O (Bedson, P. A. 180. 235).

**Divanadylechlorid** V<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl entsteht als Nebenprodukt beim Leiten der Dämpfe des Oxytrichlorids mit H durch ein glühendes Rohr (Roscoe); bronzefarbene, mikroskopische, gelbe Kryst., unlösl. in H<sub>2</sub>O, lösl. in HNO<sub>3</sub>.

**Divanadyltetrachlorid** V<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> + 5H<sub>2</sub>O entsteht beim Einleiten von H<sub>2</sub>S in die heisse, salzsaure Lsg. des Pentoxyds unter Abscheidung von S und bildet nach dem Eindampfen eine braune, zerfliessliche Masse. Beim Erhitzen im CO<sub>2</sub>-Strome entsteht unter Entweichen von H<sub>2</sub>O und HCl Tetroxyd (Crow, Am. Soc. 1876. [2] 453).

V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O entsteht nach Ditte (C. r. 102. 1310) durch Behandeln rother, lösl. V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit überschüssiger HCl und Verdampfen im Vakuum als dunkelgrüne, zerfliessliche Masse.

**Salzsaures Vanadindioxyd** 2VO<sub>2</sub> + 4HCl + 3H<sub>2</sub>O entsteht nach Berzelius durch Erhitzen von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in konz. HCl unter Entwicklung von Cl; brauner, amorpher Syrup, in absolutem Alk. mit brauner, in H<sub>2</sub>O mit blauer Farbe lösl. Die Lsg. in Alk. wird mit einigen Tropfen H<sub>2</sub>O blau (Crow, Soc. 30. 457).

VOCl<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub> + 10½H<sub>2</sub>O wird nach Brauner (M. 3. 58) durch Auflösen von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in starker HCl bei Gegenwart von PtCl<sub>4</sub> in grossen Tafeln erhalten.

## Vanadin und Brom.

**Vanadintribromid** VBr<sub>3</sub> oder V<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>; MG. 290,2; 100 Thle. enthalten 17,6 V. 82,4 Br; entsteht durch Erhitzen von V oder VN im Br-Dampf bis zur Rothglut. Bildet sich auch beim Leiten von Br über ein glühendes Gemenge von Vanadinsesquioxyd und Kohle. Zuerst entsteht Oxytribromid, dann Dibromid, schliesslich das Tribromid. Schwarzgraues, amorphes, undurchsichtiges Sublimat, sehr zerfliesslich, schon bei gewöhnlicher T. Br abgebend. An trockener Luft gelinde erh. wird es in Sesquioxyd verwandelt (Roscoe, A. Suppl. 8. 99).

**Vanadinoxydibromid** VObBr<sub>2</sub> wird erhalten durch Erhitzen des Oxytribromids auf 180°; braungelbes Pulver, das beim Erhitzen an der Luft in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> übergeht. Zerfliesst an der Luft und bildet mit H<sub>2</sub>O eine blaue Lsg. von Dioxydsalz (Roscoe).

**Vanadinoxytribromid** VObBr<sub>3</sub> entsteht, wenn man reinen, trockenen Br-Dampf über rothes, glühendes Sesquioxyd leitet; dabei bilden sich dichte, gelbweisse Dämpfe, welche sich zu einer dunkelrothen Flüss.

verdichten. Durch Rectifikation im luftleeren Raum entfernt man das Br. Sied. 130 bis 136°, SG. 2,9673 bei 0°, 2,9325 bei 14,5°, zerfällt in der Kälte langsam, bei 180° plötzlich in  $\text{VOBr}_2$  und Br, sehr hygroskopisch (Roscoe).

$\text{V}_2\text{O}_3\text{Br}_2, 2\text{HBr} + 7\text{H}_2\text{O}$  ist von Ditte (C. r. 102. 1310) durch Behandeln von rother, lösl.  $\text{V}_2\text{O}_3$  mit HBr erhalten worden; dunkelgrüne, zerfliessliche Kryst. Nach Schafarik (A. W. 33. 14; 47. [2] 251) existiren noch mehrere Oxybromide. Beim Ueberleiten von Br-Dampf über ein durch Erhitzen von  $\text{V}_2\text{O}_3$  mit Na erhaltenes Oxydgemenge bei Glühhitze erhielt er prachtvolle Nadeln von tiefgrünbrauner Farbe.

### Vanadin und Jod.

J wirkt weder in der Kälte noch bei höherer T. auf VN oder  $\text{V}_2\text{O}_3$  ein (Roscoe). J, auch längere Zeit mit  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. digerirt, wirkt nicht ein (Guyard, Bl. [2] 25. 351). Ditte (l. c.) erhielt ein Oxyjodid  $\text{V}_2\text{O}_3\text{J}_2, 2\text{HJ} + 8\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{V}_2\text{O}_2\text{J}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$  durch Zusatz von überschüssiger HJ zu einer warmen Lsg. der rothen  $\text{V}_2\text{O}_3$ , Schütteln mit Ag-Pulver zur Entfernung des freien J und Verdampfen im Vakuum, als schwarze, zerfliessliche Masse.

Vanadinjodsäure  $\text{V}_2\text{O}_3, \text{J}_2\text{O}_5, 5\text{H}_2\text{O}$  bildet sich beim Erhitzen von  $\text{V}_2\text{O}_3$  mit einer konz. Jodsäurelsg. in perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 150° 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren und dann roth werden. Bei stärkerem Erhitzen zersetzen sie sich unter Entwicklung von O und J-Dämpfen. Aus der Mutterlauge dieser Krystalle erhält man beim Koncentriren goldgelbe Blättchen von der Zusammensetzung  $2\text{V}_2\text{O}_3, 3\text{J}_2\text{O}_5, 18\text{H}_2\text{O}$  (Ditte, C. r. 102. 757).

$2\text{V}_2\text{O}_3, 5\text{J}_2\text{O}_5, 3(\text{NH}_4)_2\text{O} + 20\text{H}_2\text{O}$ , gelbe Blättchen (Ditte, C. r. 102. 1019).

### Vanadin und Fluor.

Vanadinesquifluorid  $\text{V}_2\text{F}_{10}, 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Eindampfen einer Lsg. von Vanadinesquioxid in HF. Die Neutralisationswärme von 1 Mol. Vanadinesquioxidhydrat beträgt nach Petersen (O. 4. 410) mit dem ersten Doppelmolekül HF 19314 cal., mit dem zweiten 17017 cal., mit dem dritten 15907 cal. Krystallkrusten, welche Rhomboëder zeigen, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., die Lsg. reagirt sauer. Die Kryst. können aus einer fluorwasserstoffsäuren, wässerigen Lsg. umkryst. werden. In starkem Weingeist unlösl., verwittert an der Luft unter Verlust von  $\text{H}_2\text{O}$ ; verliert bei 100° 1 Mol., bei 130° alles  $\text{H}_2\text{O}$  unter Absorption von O. beim Glühen entsteht  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Die wässrige Lsg. reduziert Ag-Salze zu Metall, Quecksilber- und Kupferoxydsalze zu Oxydulsalzen. Alkalien oder kohlensaure Alkalien fällen Vanadinesquioxidhydrat, welches in Säuren lösl. ist. KCN gibt einen blaugrünen,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  einen gelbgrünen Niederschlag,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  einen hellgrünen, in HCl lösl., in Essigsäure unlösl. Niederschlag von Vanadinesquioxidphosphat.  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NH}_4\text{HS}$ ,  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{SrCl}_2$  geben auch gefärbte Niederschläge,  $\text{CaCl}_2$

und  $\text{MgCl}_2$  erst beim Kochen (E. Petersen, J. pr. [2] 40; 193 bis 202; 271 bis 296).

**Kaliumvanadinsesquifluorid**  $4\text{KFl}, \text{V}_2\text{Fl}_6, \text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Fällern einer fluorwasserstoffsaurern Lsg. des Sesquifluorids mit einer konz. Fluorkaliumlsg.; grünes Krystallpulver, wösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. in verd. Säuren, unlösl. in Fluorkaliumlsg. Bei  $170^\circ$  wird das Salz bräunlichgrau und verliert alles  $\text{H}_2\text{O}$  unter Aufnahme von O. Entsprechende Verbindungen sind von Al, Fe, Cr und Mn hergestellt worden (E. Petersen l. c.).

**Ammoniumvanadinsesquifluorid**  $6\text{NH}_4\text{Fl}, \text{V}_2\text{Fl}_6$  entsteht durch Fällern einer Lsg. von  $\text{V}_2\text{Fl}_6$  mit einer konz.  $\text{NH}_4\text{Fl}$ -Lsg.; grüne Kryst., aus verd. sauren Lsgn. Octäeder, in  $\text{H}_2\text{O}$  und in verd. Säuren lösl., in Weingeist und KFl fast unlösl. Beim Eindampfen verliert das Salz  $\text{NH}_3$ , bei  $170^\circ$  verliert es 15,4% an Gewicht unter gleichzeitiger Absorption von O. Beim Glühen gibt es KFl ab, dann saure Dämpfe, welche V enthalten.

$4\text{NH}_4\text{Fl}, \text{V}_2\text{Fl}_6, 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Mischen der Lsg. des vorhergehenden Salzes oder der des Sesquifluorids mit  $\text{NH}_4\text{Fl}$  und Eindampfen; grosse, smaragdgrüne, octäedrische Kryst., welche polarisiren, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. und umkrystallisirbar. Bei  $100^\circ$  entweicht ohne Aufnahme von O alles  $\text{H}_2\text{O}$ , indem das Salz grau wird.

$2\text{NH}_4\text{Fl}, \text{V}_2\text{Fl}_6, 4\text{H}_2\text{O}$ . Darstellung wie oben; lamellare Aggregate von dunkelgrüner Farbe. Löslichkeit und Verhalten beim Erwärmen wie das vorhergehende Salz.

**Natriumvanadinsesquifluorid**  $5\text{NaFl}, \text{V}_2\text{Fl}_6, \text{H}_2\text{O}$  durch Fällern von Vanadinsesquifluorid mit NaFl im Ueberschuss erhalten; grünes Krystallpulver, lösl. wie K-Salz, gibt bei  $100^\circ$  alles  $\text{H}_2\text{O}$  ab und verändert sich bei  $170^\circ$  nicht merklich.

**Kobaltvanadinsesquifluorid**  $2\text{CoFl}_2, \text{V}_2\text{Fl}_6, 14\text{H}_2\text{O}$  durch Versetzen einer fluorwasserstoffsaurern Kobaltkarbonatlsg. mit  $\text{V}_2\text{Fl}_6$  und Eindampfen der Lsg. erhalten (E. Petersen l. c.). Aus HFl umkryst. grosse Kryst. von monokliner Kombination. Bei  $170^\circ$  entweicht alles  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Nickelvanadinsesquifluorid**  $2\text{NiFl}_2, \text{V}_2\text{Fl}_6, 14\text{H}_2\text{O}$ . Darstellung wie das Kobaltsalz; grasgrüne Prismen, bei  $200^\circ$  alles  $\text{H}_2\text{O}$  abgebend (E. Petersen).

**Vanadinpentafluorid**  $\text{VFl}_5$  ist nur in stark fluorwasserstoffsaurer Lsg. beständig und liefert beim Trocknen an der Luft ein Oxytrifluorid (E. Petersen).

**Kaliumvanadindioxyfluorid**  $2\text{KFl}, \text{VO}_2\text{Fl}$ . Man löst  $\text{V}_2\text{O}_5$  in HFl und versetzt die Lsg. mit KOH, so dass noch saure Reaktion vorherrscht. Die sich zunächst ausscheidenden schwerlösl. Salze filtr. man ab und lässt das Filtr. an der Luft stehen. — Man dampft die Lsg. des Pentoxyds in HFl fast bis zur Trockne ab, löst wieder in  $\text{H}_2\text{O}$  und filtr. in eine heisse Lsg. von KFl. — Man löst Vanadinsäurehydrat in heisser KFl-Lsg., der etwas HFl zugesetzt ist, und dampft ein. Strohgelbe bis goldgelbe, starglänzende, sechseckige Prismen, in  $\text{H}_2\text{O}$  mit gelber Farbe lösl., die Kryst. können über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet werden, bei  $100^\circ$  unveränderlich, bei starkem Glühen entsteht unter Entwicklung saurer Dämpfe Kaliumvanadat.

$3\text{KFl}, 2\text{VO}_2\text{Fl}$  durch Umkryst. des vorhergehenden Salzes aus  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten; gelbe, strahlige Aggregate.

**Ammoniumvanadindioxyfluorid**  $3\text{NH}_4\text{F}, \text{VO}_2\text{F}$ . Man versetzt die Lsg. des Pentoxyds in  $\text{HF}$  auf dem Wasserbade soweit mit  $\text{NH}_3$ , dass noch saure Reaktion vorhanden ist, und dampft ein. Durch Lösen von Vanadinsäurehydrat in  $\text{NH}_4\text{F}$ . Kryst. von octaëdrischem Habitus (Kombinationen von zwei Prismen), verlieren über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht an Gewicht, jedoch etwas bei  $100^\circ$  (wahrscheinlich  $\text{NH}_3$ ).

**Wasserstoffammoniumvanadindioxyfluorid**  $\text{HF}, 7\text{NH}_4\text{F}, 4\text{VO}_2\text{F}$  entsteht durch Lösen der vorhergehenden Verbindung in  $\text{H}_2\text{O}$  und Eindampfen; weisses, perlmutterglänzendes Salz, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl.

Durch Einwirken von Fluorkalium auf  $\text{V}_2\text{O}_5$  in der Glühhitze hat A. Ditte (C. r. 105. 1067 bis 1070; B. 1888. 48c) eine Reihe von Salzen hergestellt.  $3\text{V}_2\text{O}_5, 2\text{KF}, 5\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Erhitzen der beiden Komponenten im geschlossenen Tiegel und Ausziehen der Schmelze mit  $\text{H}_2\text{O}$ ; orangerothe Blättchen.  $4\text{V}_2\text{O}_5, 2\text{KF}, 8\text{H}_2\text{O}$  kryst. aus obiger Mutterlauge in Prismen. Auch  $3\text{V}_2\text{O}_5, 4\text{KF}, 6\text{H}_2\text{O}$  (rubinrothe Prismen) und  $\text{V}_2\text{O}_5, 4\text{KF}$  wurden erhalten. —  $2\text{V}_2\text{O}_5, 2\text{KF}, 8\text{H}_2\text{O}$ ;  $3\text{V}_2\text{O}_5, 4\text{KF}, 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{V}_2\text{O}_5, 4\text{KF}, 3\text{H}_2\text{O}$  entstehen bei Anwendung von überschüssigem  $\text{KF}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5, 4\text{KF}$  beim Erhitzen überschüssiger  $\text{V}_2\text{O}_5$  mit  $\text{KF}$  bei Luftzutritt,  $\text{V}_2\text{O}_5, 8\text{KF}, 2\text{H}_2\text{O}$  bei einem Ueberschuss von  $\text{KF}$ .  $\text{V}_2\text{O}_5, 8\text{KF}$  und  $\text{V}_2\text{O}_5, 4\text{KF}$  entstehen durch Auflösen von  $\text{V}_2\text{O}_5$  in konz.  $\text{KF}$ -Lsg. Durch Zusammenschmelzen von  $\text{NaF}$  mit überschüssiger  $\text{V}_2\text{O}_5$  bei Luftabschluss und Behandeln mit  $\text{H}_2\text{O}$  scheiden sich zuerst orangerothe Kryst. von  $3\text{V}_2\text{O}_5, 4\text{NaF}, 18\text{H}_2\text{O}$ , dann zitronengelbe von  $\text{V}_2\text{O}_5, 4\text{NaF}$  ab. Bei Anwendung von überschüssigem  $\text{NaF}$  entstehen farblose Kryst. Aus einer konz. heissen Lsg. von  $\text{NH}_4\text{F}$  lassen sich durch Zusatz von lösl.  $\text{V}_2\text{O}_5$  hellgelbe Kryst. von  $\text{V}_2\text{O}_5, 4\text{NH}_4\text{F}, 4\text{H}_2\text{O}$  gewinnen. Beim Einwirken überschüssiger  $\text{V}_2\text{O}_5$  auf eine kalte, konz. Fluorammoniumlsg. entstehen  $\text{V}_2\text{O}_5, 8\text{NH}_4\text{F}, 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{V}_2\text{O}_5, 4\text{NH}_4\text{F}, 4\text{H}_2\text{O}$ .

**Vanadindioxyd und Fluorwasserstoffsäure.** Vanadindioxyd löst sich in überschüssiger  $\text{HF}$  und gibt nach dem Eindampfen und wiederholten Aufnehmen in  $\text{H}_2\text{O}$  beim Verdunsten über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  blaue, mikroskopische Kryst. ( $\text{VOF}_2 + \text{H}_2\text{O}?$ ) (Petersen l. c.). Aus der fluorwasserstoffsäuren Lsg. entstehen mit den Fluoralkalimetallen eine Reihe von Doppelverbindungen.

**Kaliumvanadinoxydifluorid**  $7\text{KF}, 3\text{VOF}_2$  entsteht durch Füllen der Lsg. des Dioxyds in  $\text{HF}$  mit überschüssigem  $\text{KF}$  und Auswaschen mit verd.  $\text{HF}$ . In  $\text{H}_2\text{O}$  sehr wlösl., in verd. Säuren lösl., verliert bei  $100^\circ$  nicht an Gewicht.

$2\text{KF}, \text{VOF}_2$  entsteht durch Versetzen einer Fluorkaliumlsg. mit überschüssiger Lsg. des freien Fluorids.

**Natriumvanadinoxydifluorid**  $8\text{NaF}, 3\text{VOF}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  wird wie das K-Salz erhalten; verliert bei  $170^\circ$  nur 3,28%, während die Formel 5,28%  $\text{H}_2\text{O}$  verlangt.

**Ammoniumvanadinoxydifluorid**  $3\text{NH}_4\text{F}, \text{VOF}_2$  bildet sich durch Versetzen der fluorwasserstoffsäuren Lsg. des Dioxyds mit überschüssiger Fluorammoniumlsg. Nach A. Piccini und G. Giorgio (Atti d. R. Acc. d. Lincei Radit. 1888. I. Sem. 590 bis 597; B. XXI. 586c) durch Reduktion einer fluorwasserstoffsäuren Lsg. von metavanadinsaurem Ammonium durch  $\text{SO}_2$ , Neutralisation mit  $\text{NH}_3$  und Versetzen mit  $\text{NH}_4\text{F}$ . Blaue (reguläre) Octaëder, in  $\text{H}_2\text{O}$  und Weingeist wlösl., in Lsgn. von

Fluoralkalimetallen sehr schwerlös. Beim Erwärmen der wässerigen Lsg. und beim Erhitzen des Salzes auf  $100^{\circ}$  geht etwas  $\text{NH}_3$  fort.

$2\text{NH}_4\text{F}, \text{VOFl}_2, \text{H}_2\text{O}$  zuerst von Baker (J. 1878. 297; B. 1878. 1722; Soc. 33. 388) durch Versetzen einer fluorwasserstoffsäuren Vanadintetroxydlsg. mit Wasserstofffluorammonium erhalten. Nach Petersen (l. c.) erhält man das Salz durch Vermischen berechneter Mengen des obigen Salzes mit der fluorwasserstoffsäuren Lsg. des Dioxyds. Vierseitige, schräg abgeschnittene, rein blaue Prismen; bei  $97$  bis  $98^{\circ}$  gibt das Salz alles  $\text{H}_2\text{O}$  ab, bei  $100^{\circ}$  auch etwas  $\text{NH}_3$ .

$7\text{NH}_4\text{F}, 4\text{VOFl}_2, 5\text{H}_2\text{O}$  wurde von Petersen dargestellt.

$6\text{KFl}, \text{V}_2\text{O}_5, 2\text{VOFl}_3, 2\text{H}_2\text{O}$  durch Lösen von  $\text{V}_2\text{O}_5$  in Wasserstoffkaliumfluoridlsg.; gelbe, kryst. Kügelchen.

$3\text{HKFl}_2, 2\text{VOFl}_3$  durch Lösen des vorhergehenden Salzes in warmer  $\text{HFl}$ ; büschelförmige Nadeln.

$6\text{NH}_4\text{F}, \text{V}_2\text{O}_5, 2\text{VOFl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , hexagonal.

$12\text{NH}_4\text{F}, \text{V}_2\text{O}_5, 2\text{VOFl}_3$ , pyramidal.

$3\text{NH}_4\text{HFl}_2, 2\text{VOFl}_3$ , nadelförmig (Baker l. c.).

Kaliumvanadinoxxytrifluorid  $2\text{KFl}, \text{VOFl}_3$  entsteht als weisser Niederschlag (vierseitige Prismen) beim Versetzen einer Lsg. von  $\text{V}_2\text{O}_5$  in  $\text{HFl}$  mit  $\text{KFl}$ , verändert sich beim Trocknen. Beim Stehen der Mutterlauge entsteht noch ein Niederschlag  $4\text{KFl}, \text{VFl}_3, \text{VOFl}_2$ .

$\text{HFl}, 3\text{KFl}, 2\text{VOFl}_3$  (Petersen l. c.).

## Vanadin und Schwefel.

Das V bildet mit dem S drei Verbindungen:  $\text{V}_2\text{S}_2$ ,  $\text{V}_2\text{S}_3$ ,  $\text{V}_2\text{S}_5$ . Die früher von Berzelius beschriebenen Sulfide haben sich sämtlich als Oxydsulfide ergeben.

Vanadindisulfid  $\text{V}_2\text{S}_2$ ; MG. 166,1; 100 Thle. enthalten 61,5 V, 38,5 S; entsteht beim Erhitzen des Trisulfids in reinem H bei starker Rothglut; schwarze, bronzeglänzende Masse oder braunschwarzes Pulver vom SG. 4,2 bis 4,4. Absorbirt rasch O und geht beim Erhitzen an der Luft unter Entwicklung von  $\text{SO}_2$  erst in blaues, dann in schwarzes Oxyd, zuletzt in geschmolzenes Pentoxyd über.  $\text{HCl}$  und verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wirken selbst beim Kochen nicht ein. In heisser  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lösl. Gegen Alkalien und Schwefelammonium verhält es sich ähnlich dem Trioxyd (W. E. Kay, Soc. 37. 728).

Vanadintrisulfid  $\text{V}_2\text{S}_3$ ; MG. 198,1; 100 Thle. enthalten 51,5 V, 48,5 S. Durch Glühen von Vanadintrioxyd im  $\text{H}_2\text{S}$ -Strome erhalten (Berzelius). Statt des Trioxyds kann man auch das Pentoxyd oder irgend ein Chlorid anwenden. Am besten stellt man es durch Glühen von Vanadinpentoxyd im Schwefelkohlenstoffdampfe dar. Glänzende, schwarze Blättchen oder ein grauschwarzes Pulver, SG. 3,7 (der Blättchen), 4,0 (des Pulvers). Beim Erhitzen an der Luft wird es oxydirt und geht schliesslich in Pentoxyd über. In  $\text{HCl}$  und verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , auch beim Erwärmen unlös., in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HNO}_3$  lös. Etwas lös. in  $\text{NaOH}$  und  $\text{NH}_3$ , leicht in gelbem Schwefelammonium mit aurinrother Farbe, in Ammoniumsulfhydrat mit purpurrother Farbe (Kay) lös.

**Vanadinpentasulfid**  $V_2S_5$ ; MG. 262,1; 100 Thle. enthalten 61,0 S, 39,0 V; entsteht durch Erhitzen des Trisulfids mit S bei Luftabschluss auf  $400^\circ$  (Kay); schwarzes Pulver vom SG. 3,0. Verliert beim Erhitzen S und geht in Trioxyd über. In farblosem Schwefelammonium mit prachtvoll purpurrother, in gelbem Schwefelammonium mit rothbrauner, in Kaliumsulfhydrat mit weinrother Farbe lösl.  $H_2S$  fällt aus einer wässerigen Lsg. des  $V_2O_5$  nur ein Gemenge von Oxyd und S. Die Lsg. der  $V_2O_5$  in einem alkalischen Sulfhydrate gibt auf Zusatz von Säure einen braunen Niederschlag, welchen Berzelius für Pentasulfid hielt, der nach Kay aber O enthält.

**Normales Ammoniumsulfovanadat**  $(NH_4)_3VS_4$  entsteht, wenn man  $H_2S$  unter Abkühlung in eine kalt ges. Lsg. von Ammoniummetavanadat in  $NH_3$  vom SG. 0,898 leitet. Der anfangs gebildete braune Niederschlag löst sich wieder zu einer dunkelvioletten Flüss., die bei längerem Stehen kryst. Man digerirt Kaliummetavanadatlsg. mit  $NH_4HS$ . Dem Kaliumpermanganat ähnliche Kryst. vom SG. 1,6202.

**Ammoniumpyrooxyhexasulfovanadat**  $(NN_4)_4V_2S_6O$  entsteht wie das obige Salz, wenn das SG. des  $NH_3$  höher als 0,898 ist; dunkelgrüne, gestreifte Kryst. vom SG. 1,7155.

**Kaliumpyrooxyhexasulfovanadat**  $K_4V_2S_6O + 3H_2O$  entsteht, wenn man trockenen  $H_2S$  in eine Kaliumvanadatlsg. in KOH vom SG. 1,472 unter Luftabschluss und Eisabkühlung leitet. Gleicht in der Farbe dem Kaliumpermanganat, SG. 2,1443. Bei langsamem Erhitzen auf  $150^\circ$  entweicht alles  $H_2O$ .

$K_4V_2S_6O + 3H_2O$  erhält man durch Verdunsten der Mutterlauge des vorhergehenden Salzes über Phosphorsäureanhydrid im Vakuum: grosse Kryst. vom SG. 2,1195.

**Natriumorthooxytrisulfovanadat**  $Na_3VS_3O + 5H_2O$  entsteht, wenn man 30 ccm Natronlauge vom SG. 1,122 mit  $H_2S$  sättigt, eine Lsg. von 3 g Natriumpyrovanadat in 6 ccm  $H_2O$  zusetzt und durch die eiskalte Lsg. 4 Stunden lang  $H_2S$  leitet; kleine Kryst., welche bei Zimmer-T. zu einer rothen, öligen Flüss. schmelzen.

**Natriumorthooxymonosulfovanadat**  $Na_3VSO_3 + 10H_2O$  entsteht beim Erhitzen einer Lsg. von Natriumpyrovanadat zum Kochen und Hinzufügen von frisch bereitetem Natriumsulfhydrat unter Eisabkühlung und Alkoholzusatz; rothes Oel, welches zu einer kryst. Masse erstarrt. S.  $18^\circ$ .

**Divanadylsulfat**  $V_2O_5(SO_4)_2$  entsteht bei längerem Erhitzen einer konz. Lsg. des Tetroxyds in konz.  $H_2SO_4$  als grünlichblaues Pulver (Gerland, B. 10. 2109), in  $H_2O$ , HCl und  $H_2SO_4$  unlösl., in  $H_2O$  bei  $130^\circ$  mit tiefblauer Farbe lösl.

$V_2O_5(SO_4)_2 + 4H_2O$  und  $7H_2O$  entstehen beim Auflösen von  $V_2O_5$  oder  $V_2O_4$  in verd.  $H_2SO_4$  (1 Thl.  $H_2O$ , 1 Thl.  $H_2SO_4$ ) bei Gegenwart von Oxalsäure. Die Lsg. liefert beim Verdampfen ein blaues, wahrscheinlich saures Salz; dasselbe öfter mit Alk. behandelt, liefert ein hellblaues Krystallpulver von obiger Zusammensetzung, in kaltem  $H_2O$  langsam, in heissem leichter lösl.

$V_2O_5 \cdot SO_4(SO_4H)_2 + 5H_2O$  entsteht durch Verdampfen einer Lsg. von Tetroxyd oder Pentoxyd in überschüssiger, konz.  $H_2SO_4$ ; blaues, hygroskopisches Pulver. Salze mit 3 und  $2H_2O$  sind auch bekannt, letzteres bildet silberglänzende Schuppen.

**Divanadyldithionat**  $(VO_2)_2SO_6$  (Bevan, Ch. N. 38. 294) entsteht beim Verdunsten des durch Wechselzersetzung von  $BaSO_4$  und  $V_2O_5(SO_4)_2$  erhaltenen blauen Filtr. im Vakuum. Enthält stets etwas Sulfat beigemengt.

**Zweifach-Schwefelsaures Vanadinpentoxyd**  $V_2O_5 \cdot 2SO_3$ . Von Berzelius (P. A. 22. 39) zuerst dargestellt und basisch-schwefelsaures Vanadinpentoxyd genannt. Man trägt nach Münzig (Berl. Dissert. 1889) Vanadinsäurehydrat allmählich in  $H_2SO_4$  bis zur Sättigung ein. Rubinrothe Flüss., welche, bis zum Entweichen von  $H_2SO_4$ -Dämpfen erh., ein orangefarbenes Krystallpulver von obiger Zusammensetzung ausscheidet. Nach Fritsche (J. pr. 53. 93)  $V_2O_5 \cdot 2SO_3 \cdot H_2O$ . Gerland (B. 11. 98) bestätigt Berzelius, Angaben und erhielt ausserdem das Salz:  $K_2O \cdot V_2O_5 \cdot 2SO_3 + 6H_2O$ . Münzig (l. c.) erhielt diese Verbindung durch Verdunsten einer Lsg. von gelbem, zweifach-schwefelsaurem Pentoxyd mit  $K_2SO_4$  bei Gegenwart von konz.  $H_2SO_4$  als citronengelbe, durch  $H_2O$  zersetzbare Krystallnadeln.

**Dreifach-Schwefelsaures Vanadinpentoxyd**  $V_2O_5 \cdot 3SO_3$  entsteht durch Auflösen von  $V_2O_5$  in warmer  $H_2SO_4$ , welche mit der Hälfte  $H_2O$  verd. ist, und Abdunsten des Ueberschusses von Säure bei gelinder Wärme. Kleine, zerfliessliche, rothbraune Schuppen, welche beim Erhitzen in zweifachsaures Pentoxyd übergehen (Berzelius). Ditte (C. r. 102. 757) erhielt durch Auflösen von  $V_2O_5$  in  $H_2SO_4$  gelbe, hygroskopische Kryst. von der Zusammensetzung:  $V_2O_5 \cdot 3SO_3 + 3H_2O$ . Brierley (Soc. 49. 822) stellt durch Elektrolyse ein reines Vanadintrioxydsulfat  $V_2O_5 \cdot 4SO_3 \cdot 9H_2O$  dar. Die resultirende grüne Flüss., mit der zwölf-fachen Menge starker  $H_2SO_4$  gemischt und 24 Stunden stehen gelassen, scheidet das Trioxyd in Verbindung mit  $H_2SO_4$  als ein hellgrünes, sandiges Krystallpulver aus. Zur Entfernung der  $H_2SO_4$  wäscht man dasselbe mit starkem Alk. und trocknet dann in einem mit Leuchtgas gefüllten Exsiccator. In  $H_2O$  mit grüner Farbe lösl., aus welcher Lsg. Alkalien eine schmutziggrüne, gallertartige Masse, welche sich rasch oxydirt, abscheiden.

## Vanadin und Stickstoff.

**Vanadinmononitrid** VN; MG. 65,1: 100 Thle. enthalten 78,53 V, 21,47 N. Entsteht durch Erhitzen von V in einem Strome von reinem Stickgas. Durch Erhitzen des durch Einwirkung von  $NH_3$  auf Vanadinoxytrichlorid erhaltenen Produktes im  $NH_3$ -Strome bis zur vollen Weissglut erhalten. Besser durch Erhitzen des beim Glühen von Ammoniumdihypovanadat bei Luftabschluss hinterbleibenden Rückstandes. Graubraunes, metallglänzendes Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft erst zu blauem Oxyd, dann zu Pentoxyd verbrennt und mit Natronkalk  $NH_3$  entwickelt.

**Vanadindinitrid**  $VN_2$ ; MG. 79,1; 100 Thle. enthalten 64,65 V, 35,35 N. Entsteht durch Sättigen des Vanadinoxytrichlorids mit trockenem  $NH_3$  und Erhitzen des Produktes bis zur Verflüchtigung des Salmiaks. Der Rückstand wird mit ammoniakalischem  $H_2O$  gewaschen; schwarzes Pulver, welches bei Luftzutritt  $NH_3$  entwickelt und sich oxydirt.

**Divanadynitrat** wird nach Berzelius beim Auflösen von V, von  $VO_2$  und  $V_2O_4$  in  $HNO_3$  gebildet; blaue Lsg., leicht zersetzbar.

## Vanadin und Phosphor.

**Divanadylphosphat** entsteht durch Lösen von  $V_2O_4$  in  $H_3PO_4$  und bildet unter  $50^\circ$  blaue Kryst., die zu einem Syrup zerfließen.

**Vanadinphosphorsäure**  $V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 14H_2O$ . Man erh. geschmolzenes  $V_2O_5$  mit konz.  $H_3PO_4$ ; gelbliche Krystallblättchen, in konz.  $H_3PO_4$  sehr wenig, in verd. lösl. Aus dieser Lsg. kryst. obige Verbindung. Beim Erhitzen derselben wird alles  $H_2O$  bis auf 4 Mol. abgegeben. Rothe Vanadinsäure gibt  $2V_2O_5 \cdot 3P_2O_5 \cdot 9H_2O$  (Ditte l. c.).

**Phosphovanadinsäure**  $7P_2O_5 \cdot 6V_2O_5 \cdot 3H_2O + 34H_2O$ . Man versetzt eine Lsg. von  $H_3PO_4$  mit konz. Lsg. von Natriumdivanadat; gelbe Masse, welche nach einigen Tagen kryst. erstarrt.  $20V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 6H_2O + 53H_2O$  erhält man durch Zusammenbringen der Lsgn. von  $H_3PO_4$  und von Ammoniummetavanadat und Zersetzen des zuerst entstehenden  $NH_4$ -Salzes durch  $H_2O$ . Aus der tiefrothen Lsg. scheiden sich beim Stehen körnige, rubinrothe Kryst. ab.

**Kaliumphosphovanadat**  $4P_2O_5 \cdot 6V_2O_5 \cdot 3K_2O \cdot 21H_2O$  entsteht beim Kochen von Magnesiumammoniumphosphat mit konz. Lsg. von Kaliumdivanadat als gelbe, körnige Masse.

**Silberphosphovanadat**  $P_2O_5 \cdot V_2O_5 \cdot 2Ag_2O \cdot 5H_2O$ , körnige, gelbe Kryst., unlösl. in kaltem und heissem  $H_2O$ .

**Ammoniumphosphovanadat**  $P_2O_5 \cdot V_2O_5 \cdot (NH_4)_2O \cdot H_2O$ , durch Auflösen von Ammoniumvanadat in überschüssiger Ammoniumphosphatlsg. unter Zusatz kleiner Mengen  $HNO_3$ ; hellgelbe körnige Kryst.

**Ammoniumphosphodivanadat**  $P_2O_5 \cdot 2V_2O_5 \cdot (NH_4)_2O \cdot 2H_2O + 5H_2O$ , gelbes, kryst. Salz, in wenig  $H_2O$  ohne Zersetzung lösl.

Aus  $V_2O_5$  und Ammoniumsalzen erhielt Ditte (C. r. 102. 1019):

$4V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 3(NH_4)_2O + 16H_2O$ , granatrothe Kryst.

$2V_2O_5 \cdot 4P_2O_5 \cdot 5(NH_4)_2O + H_2O$ , grüngelbe Prismen.

$3V_2O_5 \cdot 2P_2O_5 \cdot 5(NH_4)_2O + 24H_2O$  (vergl. Gibbs, Proc. Am. Acad. 21. 50; J. 1885. 527).

**Phosphovanadicovanadinsäuren.** Die Salze dieser Säuren entstehen beim Kochen eines Gemenges von  $VO_2$  und  $V_2O_5$  mit Alkaliphosphaten oder beim Schmelzen des Oxydgemenges, welches beim Verbrennen des Ammoniummetavanadats entsteht, mit phosphorsauren Alkalien. Sie kryst. meistens sehr schön und besitzen eine grüne Farbe.

**Kaliumphosphovanadicovanadat**  $12P_2O_5 \cdot 12VO_2 \cdot 6V_2O_5 \cdot 5K_2O \cdot 4H_2O$ , tiefgrüne, mikroskopische Würfel, in heissem  $H_2O$  unter Zersetzung lösl. Grünes  $12P_2O_5 \cdot 14VO_2 \cdot 6V_2O_5 \cdot 7H_2O \cdot 52H_2O$  kryst. aus der Lsg.

**Natriumphosphovanadicovanadat**  $5P_2O_5 \cdot 4V_2O_5 \cdot VO_2 \cdot 4Na_2O \cdot 37H_2O$ , grüne talkglänzende Blättchen.

**Ammoniumphosphovanadicovanadat**  $18V_2O_5 \cdot VO_2 \cdot 2P_2O_5 \cdot 7(NH_4)_2O \cdot 50H_2O$ , tiefgrüne, prismatische Kryst.  $10P_2O_5 \cdot 11VO_2 \cdot 5V_2O_5 \cdot 5(NH_4)_2O \cdot 41H_2O$ , schwarze oder dunkelgrüne Kryst., leicht lösl. in heissem, salzfreiem  $H_2O$ .

Nach C. Friedheim (und M. Szamatólski, B. 1890. 1530) sind die komplexen Säuren Salze und die Salze derselben Doppelsalze. Bei der Einwirkung von  $V_2O_5$  auf  $P_2O_5$  oder von  $V_2O_5$  auf phosphorsaure Alkalien unterscheidet er zwei Reihen von Verbindungen:



**Luteo- und Purpureoverbindungen.** Von den ersteren beschreibt er zunächst die Säure:  $\text{P}_2\text{O}_5, \text{V}_2\text{O}_5, 2\text{H}_2\text{O} + 9\text{H}_2\text{O}$ , welche er für phosphorsaure Vanadinsäure resp. Vanadiumphosphat hält. Ferner die Salze  $(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5, \text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, \text{P}_2\text{O}_5 + 7\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{K}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5, \text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{K}_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, \text{P}_2\text{O}_5 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Von den Purpureoverbindungen hat C. Friedheim die  $\text{K}$ -,  $\text{Na}$ - und  $\text{NH}_4$ -Verbindung beschrieben, welchen er die allgemeine Formel:  $7\text{R}_2\text{O}, 12\text{V}_2\text{O}_5, \text{P}_2\text{O}_5 + 26\text{H}_2\text{O}$  zuertheilt. Demnach wäre das Salz  $(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5, \text{P}_2\text{O}_5$  ein Ammoniumvanadiumphosphat, welches sich von dem sauer reagirenden Vanadiumphosphat durch Eintritt von Basis herleitet ( $\text{R}_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, \text{P}_2\text{O}_5 = \text{R}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5 + \text{V}_2\text{O}_5, \text{P}_2\text{O}_5$ ). Die Purpureoverbindungen sind demnach als Doppelverbindungen von saurem Phosphat und saurem Vanadat aufzufassen: also  $7\text{R}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 12\text{V}_2\text{O}_5 + x\text{aq} = 2\text{R}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{R}_2\text{O}, 12\text{V}_2\text{O}_5 + (x - 1\text{H}_2\text{O})$ .

## Vanadin und Arsen.

**Vanadinarsensäure**  $2\text{V}_2\text{O}_5, \text{As}_2\text{O}_5, 18\text{H}_2\text{O}$  erhält man durch Zusammenbringen heisser, konz. Lsgn. von rother  $\text{V}_2\text{O}_5$  mit Arsensäure. Fügt man zu der resultirenden gelben Lsg.  $\text{V}_2\text{O}_5$ , so wird dieselbe roth und scheidet beim Erkalten glänzende, gelbe Kryst. obiger Zusammensetzung ab. Eine Verbindung mit 14 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  erhält man durch Behandeln  $\text{H}_2\text{O}$ -freier  $\text{V}_2\text{O}_5$  mit konz., heisser Arsensäurelsg.

$2\text{V}_2\text{O}_5, 4\text{As}_2\text{O}_5, 5(\text{NH}_4)_2\text{O} + 18\text{H}_2\text{O}$ , citronengelbe Blättchen (Ditte, C. r. 102. 1019).

**Arseniovanadinsäure**  $5\text{As}_2\text{O}_5, 8\text{V}_2\text{O}_5, 3\text{H}_2\text{O} + 24\text{H}_2\text{O}$  erhielt Gibbs (l. c.) durch Abdampfen eines vorsichtig mit  $\text{HNO}_3$  versetzten Gemisches von Natriumvanadat und -arseniat als gelbe Krystallmasse, welche beim Waschen mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  ein kryst., orangegelbes Salz hinterlässt. Bei einer zweiten Darstellung erhielt derselbe die Säure  $7\text{As}_2\text{O}_5, 6\text{V}_2\text{O}_5, 3\text{H}_2\text{O}$ . P. Fernandez (B. 1884. 1632) erhielt durch mehrstündiges Kochen von reiner  $\text{V}_2\text{O}_5$  mit überschüssiger Arsensäurelsg. die Säure  $\text{As}_2\text{O}_5, \text{V}_2\text{O}_5 + 11\text{H}_2\text{O}$  in goldgelben, warzenförmigen Kryst.

**Arseniovanadicovanadinsäuren.** Die Salze dieser Säuren bilden sich leicht beim Versetzen der gemischten Lsgn. eines Alkaliarseniats und -vanadats mit einer Lsg. von  $\text{VO}_2$  in überschüssiger  $\text{HCl}$ . Beim Verdampfen scheiden sich tiefgrüne Kryst. ab.

**Ammoniumarseniovanadicovanadat**  $12\text{As}_2\text{O}_5, 12\text{VO}_2, 6\text{V}_2\text{O}_5, 5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{H}_2\text{O}$ , dunkelgrüne Kryst., unlösl. in Salzlsgn., wösl. in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Lsg. gibt mit  $\text{AgNO}_3$  einen undeutlich kryst., mit Mercuronitrat einen schmutziggelben Niederschlag.

$9\text{As}_2\text{O}_5, 9\text{VO}_2, 8\text{V}_2\text{O}_5, 4(\text{NH}_4)_2\text{O}, 11\text{H}_2\text{O}$  entsteht bei Einwirkung von siedendem  $\text{H}_2\text{O}$  auf das vorige Salz; dunkel olivengrüne Kryst.

## Vanadin und Bor.

**Borvanadin** bildet sich beim Zusammenschmelzen der beiden Säuren; gelbliches bis grünes Glas, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., ist unbeständig (Guyard, Bl. [2] 25. 354).

## Vanadin und Silicium.

**Phosphorsiliciumvanadinsäure**  $3\text{SiO}_2, 2\text{V}_2\text{O}_5, 2\text{P}_2\text{O}_5 + 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht bei der Darstellung der  $\text{V}_2\text{O}_5$  aus der Taberger Frischschlacke und lässt sich auch erhalten, wenn man die Lsg. von phosphorsaurem, kieselsaurem und vanadinsaurem Natrium in  $\text{HNO}_3$  abdampft; citronengelbe, körnige Masse (Berzelius).

## Vanadin und Kalium.

**Kaliumdihypovanadat**  $\text{K}_2\text{V}_4\text{O}_9 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Man versetzt die heisse Lsg. des schwefelsauren oder salzsauren Vanadindioxyds mit KOH in geringem Ueberschuss und lässt das Gemisch im verschlossenen Gefäss erkalten, wobei die braune Farbe unter Absatz glänzender Krystallschuppen ins Gelbe übergeht. Die Kryst. werden zuerst mit etwas KOH, dann mit Weingeist gewaschen, abgepresst und im Vakuum getrocknet. Llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Berzelius).

**Kaliumorthovanadat**  $\text{K}_3\text{VO}_4$ , durch Zusammenschmelzen von  $\text{V}_2\text{O}_5$  mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  erhalten (Rammelsberg, A. B. 1883. 3), gibt mit  $\text{H}_2\text{O}$  KOH und Halbvanadat  $\text{K}_4\text{V}_2\text{O}_7$ .

**Kaliumpyrovanadat**  $\text{K}_4\text{V}_2\text{O}_7$ . Man versetzt eine Lsg. des  $\text{H}_2\text{O}$ -freien Metavanadats mit KOH, kocht schnell zum Syrup ein und lässt über Vitriolöl verdampfen. Lange, sehr harte, zerfliessliche, monoklinische Kryst. (+P, -P,  $\infty\text{P}\infty$ ). Das geschmolzene Salz erstarrt weiss und perlglänzend, llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Norblad, Upsala Univ. Arsskrift 1874).

**Kaliummetavanadat**  $\text{KVO}_3$ , durch Auflösen gleicher Aequivalente  $\text{V}_2\text{O}_5$  in KOH. (Berzelius, Ditte, Cr. 104. 902, 1061, 1168). Kryst. sehr schwierig und mit verschiedenen Mengen  $\text{H}_2\text{O}$ . Beim langsamen Verdampfen entstehen kleine, durchsichtige Nadeln  $4\text{KVO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Aus der Mutterlauge weisse, seideglänzende Kryst.  $\text{KVO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Enthält die Flüss. einen kleinen Ueberschuss von KOH, so kryst. das Salz mit  $2\text{H}_2\text{O}$ . Bei Anwendung von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  resultirt  $2\text{KVO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Alle diese Hydrate verlieren ihr  $\text{H}_2\text{O}$  beim Erhitzen und schmelzen zu einem hellgelben Liquidum, welches zu weissem, perlmutterglänzendem,  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem Vanadat erstarrt.

**Kaliumtetravanadat**  $\text{K}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ , durch Sättigen einer Lsg. von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  bei  $80^\circ$  mit überschüssiger  $\text{V}_2\text{O}_5$  erhalten; granatrote Flüss., welche beim Erkalten orangerothe Blätter von  $\text{K}_2\text{V}_4\text{O}_{11} + 10\text{H}_2\text{O}$  absetzt. Die rothe, essigsäure Lsg. von  $\text{V}_2\text{O}_5$  in KOH gibt bei  $80^\circ$  konz., nach dem Erkalten das Salz mit 10 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in hexagonalen Blättchen. Bei höherer T. entstehen orangegelbe Kryst. mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Ditte l. c.). Ein Salz mit 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  ist von Norblad dargestellt worden. Derselbe versetzt eine nicht zu verd. Lsg. von metavanadinsaurem Kalium unter Umrühren mit Essigsäure, die Flüss. scheidet dann ein orangegelbes Salz aus. Wahrscheinlich identisch mit obigem. Wird durch organische Substanzen grün, dann blau gefärbt (Gibbons, Ch. N. 30. 267).

**Kaliumsesquivanadat**  $K_4V_6O_{17} + 6H_2O$  hat Ditte aus den Kaliumacetat enthaltenden Mutterlaugen des Tetravanadats durch Konzentrieren erhalten. —  $K_6V_{10}O_{28} + 9$  und  $10H_2O$ , dunkelrothe Kryst. — Fünftrittelvanadinsaures Kalium hat C. Radau (A. 251. 114) durch Versetzen einer heissen Lsg. von normalem Kaliumvanadat mit 22 bis 23% Essigsäure erhalten.

**Kaliumhexavanadat**  $K_2V_6O_{16}$  wird durch Lösen von  $V_2O_5$  in  $K_2CO_3$  unter Zusatz von viel Essigsäure erhalten. Granatrothe Lsg., aus welcher sich beim Erhitzen gegen  $70^\circ$  kleine, orangefarbene Kryst. von  $K_2V_6O_{16} + H_2O$  absetzen. Die filtr. und erkaltete Flüss. gibt nach einigen Stunden granatrothe Kryst. mit 5 Mol.  $H_2O$ . Diese  $H_2O$ -haltigen Salze verlieren beim Erhitzen das  $H_2O$  und schmelzen zu einer braunen Flüss., welche zu einer schwarzen Masse erstarrt. Basische Salze sind mit überschüssigem Alkali von Ditte erhalten worden:  $K_1V_2O_7 + 4H_2O$ ;  $K_6V_2O_8 + 9$  oder 12 Mol.  $H_2O$ .

$2V_2O_4, V_2O_5, 2K_2O + 6H_2O$  wird analog dem Na-Salz erhalten und scheidet sich aus der eingedampften Lsg. in kleinen, dunklen Kryst. neben einem unlösl., purpurfarbenen Salze ab, das durch nochmaliges Behandeln mit  $H_2O$  entfernt wird. Die Kryst. haben das SG. 1,389 bei  $15^\circ$ .

$2V_2O_4, 4V_2O_5, 5K_2O + H_2O$ . SG. 1,213, unlösl.

## Vanadin und Natrium.

**Natriumdihypovanadat**  $Na_2V_4O_9 + 7H_2O$ , wie das Ka-Salz erhalten. Braune Krystalschuppen, in  $H_2O$  llösl., in NaOH schwerlösl. (Crow, Soc. 30. 459).

**Natriummetavanadat**  $NaVO_3$ .  $H_2O$ -frei von Roscoe (Suppl. 8. 107) durch Einleiten von  $CO_2$  in Natriumpyrovanadat erhalten. Norblad (Gmelin-Kraut 1876) tropft in heisses, wässriges Natriumtetravanadat unter Umrühren verd. Natronlauge, bis die rothe Flüss. sich nach dem Kochen entfärbt, und dampft ein. Kleine strohgelbe, anscheinend monokline Prismen, welche leicht schmelzen und zu einer gelben, kryst. Masse erstarren. Das  $H_2O$ -haltige Vanadat mit  $2H_2O$  erhält man durch Verdunsten der konz. Lsg. des  $H_2O$ -freien Salzes über  $H_2SO_4$ . Harte, luftbeständige Warzen, welche über  $H_2SO_4$  alles  $H_2O$  verlieren. Schmilzt leicht und zeigt beim Erstarren ein ähnliches Erglühen wie die Vanadinsäure. Das geschmolzene Salz löst sich langsam in  $H_2O$  (Norblad). Durch Auflösen gleicher Äquivalente  $V_2O_5$  und NaOH erhält man bei langsamer Verdunstung durchsichtige, halbkugelige Warzen oder sternförmig gruppirte Nadeln von  $NaVO_3 + 4H_2O$ . Aus der Mutterlauge erhält man ein Salz mit 5 Mol.  $H_2O$  (Ditte).

**Natriumpyrovanadat**  $Na_4V_2O_7$  bildet sich beim Schmelzen von  $V_2O_5$  mit überschüssigem  $Na_2CO_3$  vor dem später entstehenden Orthosalz, und wird bei Anwendung von 1 At.  $V_2O_5$  auf 2 At.  $Na_2CO_3$  allein erhalten. Durch Zersetzung von orthovanadinsaurem Natrium in wässriger Lsg. beim Kochen. Aus der Lsg. fällt Weingeist das Salz als Oel. Wird das nebenbei entstehende Natron durch Umkryst. entfernt, so fällt das Salz kryst. aus (Roscoe, Suppl. 8. 104).  $Na_4V_2O_7$  kryst.

mit  $18\text{H}_2\text{O}$  aus einer Lsg. von  $\text{V}_2\text{O}_5$  oder tetravanadinsaurem Natrium in überschüssigem Natron beim Abdampfen (Norblad). Mit Weingeist gefällt, perlmutterglänzende Schuppen. Verliert bei  $100^\circ$  48,5% (17 At.), bei  $140^\circ$  alles  $\text{H}_2\text{O}$ . Kryst. hexagonal (Rammelsberg). Die bei  $60^\circ$  ges. Lsg. scheidet beim Erkalten weisse, glänzende Nadeln von  $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7 + 8\text{H}_2\text{O}$  ab.

**Natriumorthovanadat**  $\text{Na}_3\text{VO}_4$  wird durch Schmelzen von  $\text{V}_2\text{O}_5$  mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  unter Entweichen von 3 At.  $\text{CO}_2$  erhalten (Czudnowicz, P. A. 120. 34) und aus der wässerigen Lsg. durch Weingeist in Kryst. gefällt. In  $\text{H}_2\text{O}$  mit alkalischer Reaktion lösl. Nach Rammelsberg (A. B. 1883. 3) bildet das Salz feine Nadeln von der Zusammensetzung  $\text{Na}_3\text{VO}_4 + 16\text{H}_2\text{O}$ . Beim Schmelzen von 3 At.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit 2 At.  $\text{V}_2\text{O}_5$  soll sich  $\text{Na}_6\text{V}_4\text{O}_{13}$  bilden (Carnelly, J. 1873. 280). Das Orthovanadat  $\text{Na}_3\text{VO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ , isomorph mit dem Kaliumorthophosphat, wird nach H. Baker (Soc. 47. 209) erhalten, wenn man überschüssige Natronlauge zu einer Lsg. von Natriumpyrovanadat zusetzt, oder indem man  $\text{V}_2\text{O}_5$  mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  glüht und das Produkt aus verd. Natronlauge kryst. Hexagonale Prismen. Man hat auch Salze mit 10 oder 8 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten.

**Natriumtetravanadat**  $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_{11} + 9\text{H}_2\text{O}$ . Darstellung wie das Kaliumsalz, wobei ein grosser Ueberschuss von Essigsäure zu vermeiden ist, weil sich sonst  $\text{V}_2\text{O}_5$  abscheidet (Berzelius, v. Hauer). Bei langsamem Verdunsten grosse, orangerothe Kryst., verwittert an der Luft und wird dabei gelb (Berzelius). Bei etwa  $200^\circ$  verliert es alles  $\text{H}_2\text{O}$ , wird rostbraun und schmilzt bei Glühhitze, lösl. in  $\text{K}_2\text{O}$  (Norblad). Heisses  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt die Kryst. unter Abscheidung eines übersauren Salzes.

**$\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_{11} + 5\text{H}_2\text{O}$**  stellt Ditte (C. r. 104. 902, 1061, 1168) durch Kochen einer Lsg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit etwas mehr als einem Aequivalent  $\text{V}_2\text{O}_5$  dar. Beim Verdunsten im Vakuum hellgelbe bis rothe, durchsichtige Kryst. Setzt man wenig Essigsäure zu der Lsg. des neutralen Vanadats, so wird sie roth und man erhält

**$\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_{11} + 10\text{H}_2\text{O}$** , granatrothe Nadeln.

**$\text{Na}_4\text{V}_6\text{O}_{16} + 18\text{H}_2\text{O}$** , sechsseitige Tafeln.

**Natriumhexavanadat**  $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16} + 3\text{H}_2\text{O}$ , durch Sättigen von Natronlauge in der Hitze mit  $\text{V}_2\text{O}_5$  erhalten; orangerothe, goldglänzende Blättchen. Alle diese Salze verlieren beim Erhitzen ihr  $\text{H}_2\text{O}$ , schmelzen bei höherer T. und erstarren zu einer dunklen Krystallmasse, die sehr lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  ist (Ditte l. c.). Ein Salz mit 9 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  ist von Norblad erhalten worden.

**Tetranatriumvanadat**  $\text{Na}_8\text{V}_2\text{O}_9 + 30\text{H}_2\text{O}$ . Man verdampft eine Lsg. von  $\text{V}_2\text{O}_5$  in Natronlauge mit grossem Ueberschuss von  $\text{NaOH}$ : weisse, glänzende Nadeln.

**$2\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 + 13\text{H}_2\text{O}$**  wird durch Reduktion von  $\text{V}_2\text{O}_5$  durch wässrige  $\text{SO}_2$  unter Zusatz von kleinen Mengen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhalten. Nachdem durch Kochen sämtliches  $\text{SO}_2$  entfernt ist, fügt man noch eine Lsg. von  $\text{V}_2\text{O}_5$  in überschüssigem  $\text{NaOH}$  hinzu, macht alkalisch und säuert nach einiger Zeit mit Essigsäure an. Aus dem Filtr. wird durch Zusatz einer ges. Lsg. von Natriumacetat das Salz in schwarzen, glänzenden, hexagonalen Prismen gefällt, die bei  $15^\circ$  das SG. 1,327 besitzen.

## Vanadin und Lithium.

**Lithiummetavanadat**  $\text{LiVO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , beim Kochen äquivalenter Mengen gelöster  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Ditte, C. r. 104. 1168); Nadeln.

**Lithiumtetravanadat**  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_{11} + 12\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Ansäuern der neutralen Lsg. mit Essigsäure. Beim Verdunsten im Vakuum scheiden sich schöne, rothe, glänzende Kryst. aus. Aus der in der Hitze konz. Lsg. bilden sich orangerothe Blättchen mit 8 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Li}_4\text{V}_6\text{O}_{17} + 16\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Kochen von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  mit überschüssiger  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Man versetzt mit einigen Tropfen Essigsäure und konz. stark. Erst nach einigen Tagen bilden sich orangerothe Kryst. Die sauren Salze verlieren ihr  $\text{H}_2\text{O}$ , ohne zu schmelzen, und färben sich dunkelbraun.

**Lithiumpyrovanadat**  $\text{Li}_4\text{V}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich aus der mit  $\text{LiOH}$  alkalisch gemachten Lsg. des Lithiummetavanadats in weissen, seidenglänzenden Nadeln ab, die ihr Krystallwasser beim Erhitzen verlieren, dann schmelzen und zu einer glänzenden, aus  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem Salz bestehenden Masse erstarren.

**Lithiumorthovanadat**  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  entsteht beim Erhitzen von 1 Mol.  $\text{V}_2\text{O}_5$  mit 3 Mol.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ; gelbes, unlösl. Pulver (Rammelsberg, A. B. 1883. 3); wird auch aus der Mutterlauge des vorigen als eine schwer von derselben zu trennende Krystallmasse erhalten.

**Tetralithiumvanadat**  $\text{Li}_8\text{V}_2\text{O}_9 + \text{H}_2\text{O}$  erhält man durch Eintragen einer mit  $\text{V}_2\text{O}_5$  ges. Lsg. von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  in einen grossen Ueberschuss heisser, ges. Lsg. von  $\text{LiOH}$ . Weisses, feinkryst. Niederschlag, der bei längerem Verweilen in der Mutterlauge 14 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  enthält.

## Vanadin und Ammonium.

**Ammoniumvanadicovanadinat**  $(\text{NH}_4)_2\text{V}_{10}\text{O}_{21}$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{VO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  wird durch Zusatz einer Lsg. von  $\text{VO}_2$  zu einer solchen von Ammoniumvanadat in feinen, grünen Kryst. erhalten und ist in kaltem und warmem  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. Gibbs (Am. Ac. Proc. 21. 50).

**Ammoniumdihypovanadat**  $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Man fügt zu der gelinde erw. Lsg. eines Vanadindioxydsalzes überschüssiges  $\text{NH}_3$ , bis der zuerst entstandene Niederschlag wieder gelöst ist, und lässt die Flüss. in einem gut verschlossenen Gefässe langsam erkalten, wo sich das Salz als braunes Krystallpulver abscheidet. In  $\text{H}_2\text{O}$  mit brauner Farbe lösl., durch  $\text{NH}_3$  wieder fällbar, an der Luft leicht oxydirbar (Crow, Soc. 30. 460; Berzelius).

**Ammoniummetavanadat**  $(\text{NH}_4)\text{VO}_3$ . Darstellung siehe bei Gewinnung von Vanadinverbindungen. Aus  $\text{V}_2\text{O}_5$  und überschüssigem  $\text{NH}_3$  erhalten. Ist unlösl. in ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. (Ditte, C. r. 102. 918). Dient daher zur quantitativen Bestimmung des V. In 1 l kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  lösen sich 10 g, in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  64 g, aber theilweise in bereits zersetztem Zustande. Berzelius unterscheidet weisses und gelbes

**NH<sub>4</sub>-Salz.** Das weisse ist ein farbloses Krystallmehl, zuweilen grössere Kryst., anscheinend isomorph mit dem H<sub>2</sub>O-freien metavanadinsäuren Kalium (Norblad). Färbt sich bei schwächerem Erhitzen unter Verlust von etwas NH<sub>3</sub> citronengelb, dann rostbraun (Berzelius). Im O-Strome erh., bildet das Salz reine V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Roscoe). Die wässrige Lsg. gibt mit Galläpfelaufguss eine schwarze Flüss. (Tinte), die aber bei langjährigem Stehen verblasst. Gallussäure verhält sich ähnlich, doch entsteht hier auch ein Niederschlag (Wagner, D. 223. 633). Pyrogallussäure gibt eine tiefschwarzblaue Flüss. ohne Niederschlag, als Tinte verwendbar (Böttger, Ch. C. 1873. 514). Das gelbe Salz erhält Berzelius durch Digeriren der V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in verschlossenem Gefässe mit NH<sub>3</sub>; gelbe Kryst., in kaltem H<sub>2</sub>O lösl. und daraus durch Weingeist fällbar. Dient in der Anilinschwarz- und Schwarzfärberei, zur Herstellung von Merktinte.

**Ammoniumsesquivanadat** (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>V<sub>6</sub>O<sub>17</sub> erhält man aus V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und neutralem Ammoniumoxalate in rubinrothen Kryst., die je nach der T. 4 oder 6 Mol. H<sub>2</sub>O enthalten.

**Ammoniumtetravanadat** (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>V<sub>4</sub>O<sub>11</sub> + 3H<sub>2</sub>O. Man versetzt die kochend ges. Lsg. des neutralen Vanadats mit einigen Tropfen Essigsäure und verdampft die granatrothe Lsg. im Vakuum. Granatrothe Kryst. mit goldigem Reflex. Grundform ein schiefrhombisches Prisma. Bei starkem Erhitzen entweicht alles NH<sub>3</sub>. Die Verbindung ist llösl. in H<sub>2</sub>O, setzt aber nach längerem Stehen gelbe Blättchen des Trivanadats ab (Ditte). Berzelius sättigt wässriges NH<sub>3</sub> in einer verschlossenen, erw. Flasche mit V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und lässt die Lsg. verdunsten. Guyard dampft bei 50 bis 60° ein. Nach v. Hauer (A. W. 21. 337) und Norblad enthält das Salz 4 Mol. H<sub>2</sub>O; vergl. Rammelsberg (A. B. 1883. 3).

**Gelbes Ammoniumhexavanadat** (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>V<sub>6</sub>O<sub>16</sub> bildet sich beim Kochen einer Lsg. eines neutralen Vanadats, oder beim Erwärmen des Divanadats in kleinen, durchsichtigen, achteckigen Plättchen, wlösl. in kaltem und heissem H<sub>2</sub>O. Die kochende Lsg. enthält nur 1,5 g im Liter. Bildet sich am raschesten bei der Einwirkung von Essigsäure auf das neutrale Ammoniumvanadat.

**Rothes Ammoniumhexavanadat** (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>V<sub>6</sub>O<sub>16</sub> + 5H<sub>2</sub>O. Man fügt einige Tropfen Essigsäure zu einer kalt ges. Lsg. des neutralen Salzes, löst die rothe Fällung durch Zusatz von mehr Essigsäure und verdunstet die dunkelrothe Flüss. über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; dunkelrothe, undurchsichtige Kryst., unlösl. in H<sub>2</sub>O.

**Kaliumammoniumvanadat** K<sub>2</sub>V<sub>4</sub>O<sub>11</sub> + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>V<sub>6</sub>O<sub>16</sub> + 9H<sub>2</sub>O. Man setzt zu einer stark mit Essigsäure versetzten Lsg. von Ammoniumvanadat eine verd. kalte, ebenfalls essigsäure Lsg. von Kaliumsilikat und verdampft im Vakuum; rothe Prismen.

**Natriumammoniumvanadat** Na<sub>2</sub>V<sub>4</sub>O<sub>11</sub> + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>V<sub>6</sub>O<sub>16</sub> + 15H<sub>2</sub>O entsteht bei Anwendung von Natriumsilikat in Blättchen (Ditte, C. r. 104. 1844).

**2V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. 2V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O + 14H<sub>2</sub>O** wird durch Reduktion einer ammoniakalischen Vanadinsäurelsg. neben Vanadindioxyd erhalten. Beim Ansäuern mit Essigsäure und Hinzufügen des gleichen Vol. Alk. scheidet sich das Salz in schwärzlichgrünen Kryst. aus. Versetzt man die am-

moniakalische Lsg. mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und erw. gelinde, so erhält man das unlösl. Salz:  $2\text{V}_2\text{O}_4, 4\text{V}_2\text{O}_5, 3(\text{NH}_4)_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$  in kleinen, purpurfarbenen Blättchen. SG. 1,335.

## Vanadin und Calcium.

**Calciummetavanadat**  $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  erhält man aus Kaliummetavanadat und  $\text{CaCl}_2$  durch freiwillige Verdunstung der Lsg.

**Vierdrittelsaures Salz**  $\text{Ca}_3\text{V}_8\text{O}_{23} + 15\text{H}_2\text{O}$  wird aus gleichen Äquivalenten Kaliumdivanadat und  $\text{CaCl}_2$  mit einem Ueberschuss von Essigsäure gewonnen; rothe Täfelchen (Manasse, A. ch. 240. 23). Das zweifachsaure Salz hat nach Manasse die Formel  $\text{Ca}_4\text{V}_4\text{O}_{11} + 6\text{H}_2\text{O}$ , ein siebendrittelsaures Salz  $\text{Ca}_3\text{V}_{14}\text{O}_{38} + 7\text{H}_2\text{O}$ , wahrscheinlich ein Gemenge, scheidet sich als rothes Pulver aus der heissen, wässerigen Lsg. des vorher beschriebenen Salzes aus. Achtdrittelsaures Salz  $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{43} + 26\text{H}_2\text{O}$  bildet rothe Kryst. und entsteht, wenn man eine mit Essigsäure versetzte Lsg. mit äquivalenten Mengen Kaliumvanadat und  $\text{CaCl}_2$  verdampft.

**Calciumpyrovanadat**  $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$  bildet nach Ditte (C. r. 104. 1705) farblose Nadeln.

**Calciumtetravanadat**  $\text{CaV}_4\text{O}_{11} + 9\text{H}_2\text{O}$  durch Wechselzersetzung von  $\text{CaCl}_2$  und tetravanadinsaurem Ammonium erhalten.

**Calciumhexavanadat**  $\text{CaV}_6\text{O}_{16} + 12\text{H}_2\text{O}$  bildet goldglänzende Kryst.

**Calciumkaliumvanadat**  $\text{CaK}_8\text{V}_{20}\text{O}_{55} + 22\text{H}_2\text{O}$  kryst. aus der Mutterlauge nach dem Verdampfen mit Essigsäure in goldbraunen Schuppen.

**Calciumvanadat und Chlorkalium**  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2, \text{CaCl}_2$  oder  $\text{Ca}(\text{CaCl})\text{VO}_4$ , Calciumvanadinwagnerit. Von Hautefeuille (C. r. 103. 600; 104. 501) durch Zusammenschmelzen von  $\text{V}_2\text{O}_5$  mit einem Ueberschuss von  $\text{CaCl}_2$  und Behandeln der Schmelze mit  $\text{H}_2\text{O}$  in diamantglänzenden, rhombischen Kryst. erhalten. SG. 4,01.

## Vanadin und Strontium.

**Strontiummetavanadat**  $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  durch Wechselzersetzung von Chlorstrontium und Ammoniummetavanadinat erhalten (Norblad); monokline Prismen, luftbeständig, verliert neben Vitriolöl 9,20%, im Vakuum 15,67%, bei  $280^\circ$  alles  $\text{H}_2\text{O}$ , schmilzt bei schwacher Glühhitze zum dunkelbraunen Glase, in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl.

**Dreiviertelsaures Salz**  $\text{Sr}_3\text{V}_8\text{O}_{23} + 14\text{H}_2\text{O}$ , scheidet sich nach Manasse (Ch. C. 1886. 773; A. ch. 240. 23) in rothbraunen Kryst. aus, wenn man eine warme, verd. Kaliumdivanadatlsg. mit überschüssigem Chlorstrontium und etwas Alk. versetzt und verdunsten lässt.  $\text{Sr}_4\text{V}_{14}\text{O}_{39} + 30\text{H}_2\text{O}$ , zuerst von Norblad, dann von Manasse dargestellt, entsteht auf Zusatz von Alk. zu einer warmen, verd. Lsg. äquivalenter Mengen Kaliumdivanadat und Chlorstrontium. Wird durch heisses  $\text{H}_2\text{O}$  unter Abscheidung von  $\text{SrV}_2\text{O}_6$  zersetzt. Aus der filtr. Flüss. fällt Alk. vierfachsaures Salz  $\text{SrV}_8\text{O}_{21} + 11\text{H}_2\text{O}$  als gelbrothes

Pulver.  $S_3V_2O_8$  wurde von Ditte (C. r. 96. 1048) durch Erhitzen von  $V_2O_5$  mit Jodnatrium und etwas Jodstrontium in schwach gelb gefärbten Blättchen erhalten.

**Strontiumkaliumvanadate** werden nach Manasse (l. c.) durch Kryst. gemischter konz. Lsgn. von Kaliumdivanadat und  $SrCl_2$  erhalten. Der  $H_2O$ -Gehalt derselben steigt mit der Konzentration der Lsgn.  $K_2Sr_3V_{14}O_{39} + 20H_2O$ , rothgelbe, rhombische Blättchen;  $K_2Sr_3V_{14}O_{39} + 30H_2O$ , gelbe bis dunkelrothe, monokline Prismen;  $K_4Sr_2V_{14}O_{39} + 18H_2O$ , röthliche Nadeln und Prismen.

**Strontiumtetravanadat**  $SrV_4O_{11} + 9H_2O$  erhält man durch Vermischen heisser Lsgn. von tetravanadinsaurem Natrium und  $SrCl_2$  (v. Hauer, A. W. 21. 349; 39. 451); goldgelbe Kryst., lösl. in  $H_2O$  (Berzelius), rothe Kryst. von der Form des tetravanadinsauren Natriums (v. Hauer). Anhaltendes Behandeln mit  $H_2O$  zersetzt es unter Abscheidung eines gelben, unlösl. Rückstandes (v. Hauer).

**$SrV_6O_{17} + 27H_2O$ .** Man versetzt eine schwach essigsäure Lsg. von tetravanadinsaurem Natrium mit  $SrCl_2$  und erh. zum Sieden, filtr., konz. das tiefrothe Filtr. in gelinder Wärme und kryst. aus stark essigsäurem  $H_2O$  um (v. Hauer). Grosse, luftbeständige Kryst.

## Vanadin und Baryum.

**Baryumdihypovanadat**  $BaV_4O_{11} + 5H_2O$  entsteht als brauner Niederschlag bei Zusatz von Barytwasser zu wässerigem Divanadylchlorid bis zur alkalischen Reaktion (Crow, Soc. 30. 460).

**Baryummetavanadat**  $Ba(VO_3)_2 + H_2O$ , durch Füllen von Ammoniummetavanadat mit  $BaCl_2$  als gelblichweisses Pulver neben schönen, rothen Kryst. erhalten (Manasse, J. B. 1886. 466). Verliert bei gelindem Glühen (Berzelius), bei 190 bis 200° (Norblad) das  $H_2O$  und ist dann heiss gelb, erkaltet weiss; unlösl. in  $H_2O$ .

**Fünfdrittelsaures Salz**  $Ba_3V_{30}O_{28} + 19H_2O$  wird durch Fällung von zweifachvanadinsaurem Kalium mit lösl. Ba-Salz erhalten. Rothgelbe Kryst., oft Baryummetavanadat enthaltend (Manasse l. c.).

**Baryumpyrovanadat**  $Ba_2V_2O_7$ , dem Calciumsalz ähnlicher Niederschlag; etwas in  $H_2O$  lösl. (Roscoe).

**$Ba_3V_{16}O_{28} + 19H_2O$ .** durch Vermischen einer Lsg. von  $BaCl_2$  mit divanadinsaurem Kalium erhalten. Bei Anwendung einer verd. Kalisalzlg. entsteht ein gelber Niederschlag, der durch etwas Essigsäure zu lösen ist (v. Hauer, A. W. 21. 344; J. 39. 451). Bei konz. Lsg. gelbe, kurz prismatische Kryst., bei langem Stehen der Mutterlaugen grosse, monokline Prismen (v. Hauer). Verliert beim Stehen neben konz.  $H_2SO_4$  13,17%, im Vakuum 15,07%, bei wochenlangem Erhitzen auf 100° 16,74% (Norblad), beim Glühen alles  $H_2O$ . 1 Thl. löst sich langsam in 5200 Thln.  $H_2O$  von 20 bis 25°. Siedendes  $H_2O$  zersetzt es. Norblad erhielt aus obiger Mutterlauge  $4BaO \cdot 5V_2O_5 + 24H_2O$ . Manasse hat es nicht erhalten können.

**$Ba_2V_6O_{17} + 14H_2O$ ,** durch Erhitzen von  $V_2O_5$  mit Bromnatrium und etwas  $BaBr_2$  erhalten; orangerothe Prismen (Ditte, C. r. 96. 1048).



## Vanadin und Magnesium.

**Magnesiummetavanadat**  $\text{Mg}(\text{VO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , von Ditte (C. r. 104. 1705) aus Lsg. von  $\text{V}_2\text{O}_5$  und basischem Magnesiumkarbonat erhalten; durchsichtige Krystallwarzen.

**Anderthalbfachsaures Salz**  $2(\text{Mg}_2\text{V}_6\text{O}_{17}) + 19\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich aus heisser Lsg. von Kaliumdivanadat mit etwas überschüssigem  $\text{MgSO}_4$  ab; triklone Kryst., schwer lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Manasse).

**Fünfdrittelsaures Salz**  $\text{Mg}_3\text{V}_{10}\text{O}_{38} + 28\text{H}_2\text{O}$  wird nach Sugaira und Baker (Soc. 35. 715) durch Kochen von Magnesia alba mit  $\text{H}_2\text{O}$  und amorpher  $\text{V}_2\text{O}_5$  und Versetzen der farblosen Lsg. mit Essigsäure erhalten. Die Flüss. liefert dunkelbraune und röthliche Kryst. von gleicher Zusammensetzung. Erstere haben das SG. 2,199 bei  $18^\circ$ , die anderen 2,167 bei  $18^\circ$ .

**Magnesiumtetravanadat**  $\text{MgV}_4\text{O}_{11} + 9\text{H}_2\text{O}$ , aus einer heissges. Lsg. von Ammoniumvanadat mit überschüssigem  $\text{MgCl}_2$  und Essigsäure erhalten; durchsichtige, rothe Kryst.

## Vanadin und Zink.

**Zinkmetavanadat**  $\text{Zn}(\text{VO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , von Ditte (l. c.) beim Kochen einer Mischung von Zinknitrat und Ammoniumvanadat erhalten; durchsichtige, gelbe Würfel oder Rhomboëder.

**Zinkpyrovanadat**  $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  wird wie das Baryumsalz erhalten; orangerothe Prismen. C. Radau (A. 251. 114 bis 157) hat folgende Doppelsalze hergestellt: Fünfdrittel-Salz  $\text{K}_2\text{O}, 2\text{ZnO}, 5\text{V}_2\text{O}_5 + 16\text{H}_2\text{O}$ ; hellrothe, asymmetrische Kryst.; Siebendrittel-Salz  $2(\text{K}_2\text{O}, 7\text{V}_2\text{O}_5 + 22\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}) + 3(4\text{ZnO}, 7\text{V}_2\text{O}_5 + 22\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})$ , rothe Kryst.

## Vanadin und Cadmium.

**Cadmiummetavanadat**  $\text{Cd}(\text{VO}_3)_2$ , feine, durchsichtige, schwachgelbe Nadeln, analog dem Baryumsalz erhalten (Ditte).

**Cadmiumhexavanadat**  $\text{CdV}_6\text{O}_{16} + 2\text{H}_2\text{O}$  wird durch Kochen der gemischten, mit Essigsäure versetzten Lsgn. von  $\text{NH}_4$ -Salz mit Cadmiumnitrat erhalten; rothe, glänzende Kryst. Durch Mischen von Kaliummetavanadat und Cadmiumsulfat erhielt C. Radau (l. c.) einen gelbweissen Niederschlag  $2\text{K}_2\text{O} + 7\text{CdO} + 5\text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Ausserdem wurden die Salze,  $\text{K}_2\text{O}, \text{CdO}, 3\text{V}_2\text{O}_5 + 9\text{H}_2\text{O}$  in braunrothen Krystallnadeln und  $(3\text{K}_2\text{O}, 5\text{V}_2\text{O}_5 + 13\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}) + (3\text{CdO}, 5\text{V}_2\text{O}_5 + 13\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})$  in orangerothern Kryst. erhalten.

## Vanadin und Blei.

**Bleimetavanadat**  $\text{Pb}(\text{VO}_3)_2$  durch Fälln von Bleizucker mit einem Metavanadat erhalten.

**Bleipyrovanadat**  $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$  entsteht beim Fälln einer mit Essigsäure angesäuerten Bleinitratlsg. mit Ammoniumvanadat; gelbe, spindelförmige Kryst., findet sich zinkhaltig als Descloëzit.

**Bleiorthovanadat**  $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ , unlösl., weisser Niederschlag, durch Bleizuckerlsg. in Natriumorthovanadat erzeugt.

**Bleitetравanadat**  $\text{PbV}_4\text{O}_{11}$ , kleine, durchsichtige, gelbe Kryst. (Ditte).

## Vanadin und Kupfer.

**Kupferpyrovanadat**  $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$  durch Fälln einer sehr verd.  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. mit Ammoniumvanadat erhalten. Der Niederschlag löst sich bei erhöhter T., ist aber beständig, wenn Metallsalz im Ueberschuss vorhanden ist. Durchsichtige Blättchen, welche getrocknet wie Musivgold an den Fingern haften. Bekannt ist auch das Salz  $(\text{K}_2\text{O}, 3\text{V}_2\text{O}_5 + 11\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}) + 2(\text{CuO}, 3\text{V}_2\text{O}_5 + 11\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})$ .

## Vanadin und Silber.

**Silberorthovanadat**  $\text{Ag}_3\text{VO}_4$ , durch Fälln einer frischbereiteten Lsg. des Na-Salzes mit  $\text{AgNO}_3$  erhalten; orangerother Niederschlag, in  $\text{NH}_3$  und  $\text{HNO}_3$  lösl.

**Silberpyrovanadat**  $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7$  wird nach Ditte (l. c.) erhalten, wenn man den gelben, aus Ammoniumvanadat und  $\text{AgNO}_3$  erhaltenen Niederschlag in schmelzendem  $\text{AgNO}_3$  löst; goldglänzende Blättchen, beim Verdunsten ihrer ammoniakalischen Lsg. über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entstehen Krystallwarzen von  $6\text{AgVO}_3, 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

## Vanadin und Mangan.

**Manganopyrovanadat**  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , grosse, braune, glänzende Nadeln, welche wie das Baryumsalz erhalten werden (Ditte).

**Manganometavanadat**  $\text{Mn}(\text{VO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  wurde durch Fälln einer heissen Lsg. von Kaliummetavanadat mit Mangansulfat in geringem Ueberschuss erhalten. Rothbrauner Niederschlag, in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. (C. Radau l. c.).

**Kaliummanganometavanadinat**  $2\text{KVO}_3 + 7\text{Mn}(\text{VO}_3)_2 + 25\text{H}_2\text{O}$  entsteht, wenn man obige Lsgn. konz. und in der Kälte zusammenbringt; voluminöser, ockerbrauner Niederschlag. Löst man diesen Niederschlag in viel  $\text{H}_2\text{O}$  und lässt kryst., so entstehen dunkelrothbraune Kryst. von  $2\text{KVO}_3, 4\text{H}_2\text{O} + 11(\text{MnV}_2\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O})$ . Ausserdem kennt man noch

ein vierdrittelsaures Salz ( $3\text{K}_2\text{O}, 4\text{V}_2\text{O}_5 + 13\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + 3(3\text{MnO}, 4\text{V}_2\text{O}_5 + 13\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})$ ) und fünfdrittelsaures Salz ( $\text{K}_2\text{O}, 2\text{MnO}, 5\text{V}_2\text{O}_5 + 16\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) (C. Radau).

## Vanadin und Kobalt.

**Kobaltmetavanadat**  $\text{Co}(\text{VO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  erhält man durch Fällen von Ammoniumvanadat mit überschüssigem und schwach mit  $\text{HNO}_3$  angesäuertem Kobaltnitrat (Ditte). Der Niederschlag entsteht erst beim Erwärmen. Granatrothe, rhombische Prismen, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ . Nach Radau (l. c.) ist Ditte's Kobaltsalz ein saures Salz. Ersterer beschreibt das fünfdrittelsaure Doppelsalz  $\text{K}_2\text{O}, 2\text{CoO}, 5\text{V}_2\text{O}_5 + 16\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (rothgelber Niederschlag) und siebenviertelsaure Salz  $\text{K}_2\text{O}, 3\text{CoO}, 7\text{V}_2\text{O}_5 + 21\text{H}_2\text{O}$ .

## Vanadin und Nickel.

**Nickeltetравanadat**  $\text{NiV}_4\text{O}_{11} + 3\text{H}_2\text{O}$ , wie die Kobaltsalze darzustellen. Kryst. aus der Mutterlauge nach Abscheidung von  $\text{Ni}(\text{VO}_3)_2$ ; grünbraune Kryst. Auf trockenem Wege ist auch  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  erhalten worden.

**Kaliumnickelmetavanadat** ( $2\text{KVO}_3 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + 5(\text{NiV}_2\text{O}_6 + 4\frac{1}{4}\text{H}_2\text{O})$ ). Man mischt kalte Lsgn. von Kaliummetavanadat mit Nickelsulfat; grüner, kryst. Niederschlag. Es sind noch bekannt: fünfviertelsaures Salz ( $\text{K}_2\text{O}, 3\text{NiO}, 5\text{V}_2\text{O}_5 + 17\text{H}_2\text{O}$ ); fünfdrittelsaures Salz  $\text{K}_2\text{O}, 2\text{NiO}, 5\text{V}_2\text{O}_5 + 16\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  und siebenviertelsaures Salz ( $4\text{K}_2\text{O}, 7\text{VO}_3 + 23\text{H}_2\text{O} + 2[\text{NiO}, 7\text{V}_2\text{O}_5 + 23\text{H}_2\text{O}]$ ) (Radau).

## Vanadin und Molybdän.

**Vanadinmolybdänsäure**  $\text{V}_2\text{O}_5, 8\text{MoO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$  wird durch Kochen von Ammoniumvanadomolybdat mit Königswasser, welches einen Ueberschuss an  $\text{HNO}_3$  enthält, erhalten. Röthlicher Niederschlag, welcher allmählich in feine, orangerothe Nadeln übergeht.

**Molybdänvanadinsäure** und ihre Salze lassen sich nach Gibbs (2 Proc. Am. Acad. 18. 232; Am. 4. 377; 5. 361, 391; Ch. N. 48. 155) durch Auflösen von  $\text{V}_2\text{O}_5$  in molybdänsauren Alkalien oder durch Erhitzen von vanadinsauren Salzen mit molybdänsauren Salzen erhalten. Es wurden dargestellt:  $6\text{MoO}_3, \text{V}_2\text{O}_5, 2(\text{NH}_4)_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$ , zitronengelbe, octaëdrische Kryst.;  $16\text{MoO}_3, 2\text{V}_2\text{O}_5, 5\text{BaO} + 29\text{H}_2\text{O}$ , körnige, gelbe Kryst.;  $18\text{MoO}_3, \text{V}_2\text{O}_5, 8(\text{NH}_4)_2\text{O} + 15\text{H}_2\text{O}$ , tafelförmige, grüne Kryst.

$4\text{MoO}_3, 2\text{V}_2\text{O}_5, 3(\text{NH}_4)_2\text{O} + 9\text{H}_2\text{O}$ , seideglänzende Nadeln (Ditte, C. r. 102. 1019).

$14\text{MoO}_3, 8\text{V}_2\text{O}_5, \text{P}_2\text{O}_5, 8(\text{NH}_4)_2\text{O} + 50\text{H}_2\text{O}$ ; rubinrothe, octaëdrische Kryst.

$48\text{MoO}_3, \text{V}_2\text{O}_5, 2\text{P}_2\text{O}_5, 7(\text{NH}_4)_2\text{O} + 30\text{H}_2\text{O}$ ; orangeroth.

$28\text{MoO}_3, 4\text{V}_2\text{O}_5, \text{VO}_2, 11(\text{NH}_4)_2\text{O} + 20\text{H}_2\text{O}$ ; grüngelbe Kryst. (Gibbs)

## Vanadin und Wolfram.

**Wolframvanadinsäuren.**  $10\text{WoO}_3, \text{V}_2\text{O}_5, 6\text{H}_2\text{O} + 16\text{H}_2\text{O}$ , schwefelgelbe, kryst. Masse, und  $18\text{WoO}_3, \text{V}_2\text{O}_5, 6\text{H}_2\text{O} + 30\text{H}_2\text{O}$ , kryst. Nadeln, Ammoniumsalz:  $5\text{WoO}_3, \text{V}_2\text{O}_5, 4(\text{NH}_4)_2\text{O} + 13\text{H}_2\text{O}$ , orangegelbe Krusten, nach A. Rosenheim  $7(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 14\text{WoO}_3 \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5 + 16\text{H}_2\text{O}$ . A. Rosenheim (A. 251. 197 bis 234) hat die Gibbs'schen Wolframvanadinsäuren nicht erhalten können, wohl aber eine Säure  $8\text{H}_2\text{O} \cdot 16\text{WoO}_3 \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 24\text{aq}$  und einige Salze derselben. Er stellt die freie Säure durch Kochen einer Mischung von wolframsaurem und vanadinsaurem Baryum im Verhältniss von  $1\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{WoO}_3$  dar und fällt den Baryt mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Blättrige, tiefviolette, in  $\text{H}_2\text{O}$  schwerlöst. Masse. Die Salze dieser Säure erhält Rosenheim durch Einwirken von Vanadinsäurehydrat auf die Wolframate:  $3\text{R}_2\text{O} \cdot 7\text{WoO}_3$  ( $\text{R} = \text{K}, \text{Na}, \text{NH}_4, \text{Ba}, \text{Ag}$ ). Dargestellt wurden:  $8\text{Na}_2\text{O} \cdot 16\text{WoO}_3 \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 48\text{aq}$ ;  $8\text{K}_2\text{O} \cdot 16\text{WoO}_3 \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 24\text{aq}$ ;  $8(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 16\text{WoO}_3 \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 4\text{aq}$ ;  $8\text{BaO} \cdot 16\text{WoO}_3 \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 44\text{aq}$ ;  $8\text{Ag}_2\text{O} \cdot 16\text{WoO}_3 \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 4\text{aq}$ . Meist hellorangefarbene Kryst. Als sekundäre Produkte erhielt Rosenheim noch rubinrothe Verbindungen, von denen das Salz  $4\text{BaO} \cdot 12\text{WoO}_3 \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5 + 41\text{aq}$  untersucht worden ist. C. Friedheim (B. 1890. 1505) hält  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{WoO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 + 14\text{H}_2\text{O}$  für das Doppelsalz Natriummetawolframvanadat oder auch für eine Doppelverbindung von 3 Mol. Metawolframat und 2 Mol. Natriumtrivanadat [ $3(\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{WoO}_3) + 2(\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5)$ ]. Durch Einwirken der  $\text{V}_2\text{O}_5$  auf Parawolframate erhielt C. Friedheim  $4\text{K}_2\text{O} \cdot 12\text{WoO}_3 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 + 30\text{H}_2\text{O}$ ;  $4(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WoO}_3 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 + 30\text{H}_2\text{O}$  (octaëdrisch);  $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{WoO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $4\text{BaO} \cdot 12\text{WoO}_3 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 + 30\text{H}_2\text{O}$  und  $2\text{BaO} \cdot 4\text{WoO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 + 13\text{H}_2\text{O}$ . Durch Einwirken von  $\text{V}_2\text{O}_5$  auf normales Wolframat:  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{WoO}_3 \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 + 20\text{H}_2\text{O}$ , nach C. Friedheim (l. c.) ein Doppelsalz von Natriumtrivolfamat und Natriumdivanadat ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{WoO}_3 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 + 20\text{H}_2\text{O}$ ). Ausserdem wurde ein Sesquivanadat,  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 + 15\text{H}_2\text{O}$  erhalten, nach Rammelsberg 16, nach Norblad  $9\text{H}_2\text{O}$  enthaltend. Von Wo-Verbindungen, in denen zwei verschiedene Pentoxyde, z. B.  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$ , vorkommen, existiren  $60\text{WoO}_3, 3\text{P}_2\text{O}_5, \text{V}_2\text{O}_5, 10(\text{NH}_4)_2\text{O} + 60\text{H}_2\text{O}$ , citronengelber, kryst. Niederschlag;  $16\text{WoO}_3, 3\text{V}_2\text{O}_5, \text{P}_2\text{O}_5, 5(\text{NH}_4)_2\text{O} + 37\text{H}_2\text{O}$ , granatrothe, octaëdrische Kryst.;  $60\text{WoO}_3, 3\text{P}_2\text{O}_5, 2\text{V}_2\text{O}_5, 18\text{BaO} + 114\text{H}_2\text{O}$ , octaëdrische, morgenrothe Kryst.;  $18\text{WoO}_3, 4\text{V}_2\text{O}_5, 3\text{P}_2\text{O}_5, 8\text{K}_2\text{O} + 32\text{H}_2\text{O}$ , orangerother, kryst. Niederschlag;  $7\text{WoO}_3, \text{V}_2\text{O}_5, \text{P}_2\text{O}_5, 3\text{K}_2\text{O} + 11\text{H}_2\text{O}$ , braune, körnige Kryst. Gibbs beschreibt ferner die Verbindungen  $12\text{WoO}_3, 2\text{V}_2\text{O}_5, 3\text{VO}_2, 6(\text{NH}_4)_2\text{O} + 12\text{H}_2\text{O}$ , dunkelrothe Octaëder;  $60\text{WoO}_3, 3\text{P}_2\text{O}_5, \text{V}_2\text{O}_5, \text{VO}_2, 18\text{BaO} + 150\text{H}_2\text{O}$ , dunkelgrüne, reguläre Octaëder.

Gadebusch.

Ta; AG. 182; MG. 364; W. 5.

Geschichtliches. Siehe Niob. Von Ekeberg (1802) als ein neues Metall im Tantalit von Kimito in Finnland und im Yttrotantalit von Ytterby in Schweden entdeckt (Scher. J. 9. 547; Cr. A. 1803. 1; Klapproth, Beitr. 5. 1; Berzelius, Afhandl. i. Fys. Kem. och Min. 4. 148, 252, 262; 6. 237; P. A. 4. 6; H. Rose, P. A. 15. 145; 63. 317; 69. 118; 73. 313, 455; 74. 285; 90. 456; 99. 65, 481 und 575; 100. 146, 417 und 551; 101. 11; 102. 55, 289; Rammelsberg, P. A. 144. 56, 191; 150. 198; Hermann. J. pr. 38. 95; 40. 477; 50. 497; 65. 54; 68. 65; 70. 193; 103. 416; 113. 66; Marignac, A. ch. [4] 9. 251).

Vorkommen. Siehe Niob. Im Tantalit  $\text{Fe}(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$  neben Niobsäure und Zinnsäure, und im Yttrotantalit (schwarz);  $\text{R}_2(\text{TaNb})_2\text{O}_7$  [R=Y, Er, Ce, Ca, Fe] (Nordenskjöld), im Fergusonit. Nach Rammelsberg's Untersuchungen enthalten Tantalite:

	SG.	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	FeO	MnO
Tantalit von Hakassari, Finnland	7,384	76,34	7,54	—	0,70	13,90	1,42
„ „ Rosendal . . . .	7,277	70,53	13,14	—	0,82	14,30	1,20
„ „ Kimito . . . .	7,272	69,97	12,26	—	2,94	—	—
„ „ Broddbo . . . .	6,311	49,64	29,27	—	2,49	13,77	2,88

Geglühter Yttrotantalit SG. 5,425		Geglühter Fergusonit	Geglühter Yttrotantalit SG. 5,425		Geglühter Fergusonit
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	13,15	6,40	CeO . . . . .	2,37	2,05
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	49,36	45,13	CaO . . . . .	6,12	0,61
WO <sub>3</sub> . . . . .	2,52	0,15	FeO . . . . .	4,06	0,74
SnO <sub>2</sub> . . . . .	1,19	0,48	UO <sub>2</sub> . . . . .	1,72	2,62
YO . . . . .	11,23	25,25	LaO . . . . .	—	5,31
ErO . . . . .	7,16	9,96			

**Darstellung.** Durch Erhitzen des Fluortantalkaliums mit K in einem eisernen Tiegel und Ausziehen des gebildeten Fluorkaliums mit  $H_2O$  (Berzelius, P. A. 4. 10). Nach Rose (P. A. 99. 65) erh. man 3 Thle. Fluortantalnatrium mit 1 Thl. Na in einem gut bedeckten Tiegel. Die Reduktion erfolgt unter Feuererscheinung, und das Ta bleibt beim Eintragen der Schmelze in  $H_2O$  als schwarzes Pulver zurück. Man wäscht zuerst mit  $H_2O$  und dann mit Weingeist aus. Bei Anwendung einer Decke von KCl entsteht nur wenig saures tantalisaures Natrium als Nebenprodukt. Entsteht auch neben saurem tantalisaurem Natrium beim Erhitzen von glühendem Natriumtantalat in P-Dampf.

**Eigenschaften.** Schwarzes, unter dem Polirstahl einen eisengrauen, metallischen Glanz annehmendes Pulver (Berzelius), SG. 10,08 nach Rose (enthält noch Natriumtantalat), nach dem Glühen im H-Strome 10,78. Verbrennt an der Luft erh. unter starker Feuererscheinung zu  $Ta_2O_5$ . In HCl,  $HNO_3$ , konz.  $H_2SO_4$  und in Königswasser unlösl., in einem Gemenge von  $HNO_3$  und HF l. (Berzelius. H. Rose). Nach Berzelius auch in HF unter H-Entwicklung lösl. Bildet in Cl erh. unter Erglühen flüchtiges Tantalchlorid. Alkalien wirken auf nassem Wege nicht ein, beim Schmelzen oxydirend.

**Erkennung.** Säuren fällen aus den Lsgn. der tantalisauren Verbindungen  $Ta_2O_5$ , am besten fällt  $H_2SO_4$ . Konz. Lsgn. von tantalisaurem Alkali werden durch HCl gefällt, überschüssige HCl löst die gefällte  $Ta_2O_5$ . Phosphorsäure bringt selbst in sehr verd. Lsgn. eine Fällung hervor,  $As_2O_5$  und  $As_2O_3$  opalisiren die Lsg. nur. Essigsäure und Bernsteinsäure erzeugen ebenfalls Niederschläge; Weinsäure, Traubensäure und Citronensäure nicht.  $K_4Fe(CN)_6$  gibt in salzsauren Lsgn. der tantalisauren Alkalien einen gelben Niederschlag,  $K_3Fe(CN)_6$  einen weisslichgelben. Gerbstofflsg. erzeugt in den salzsauren Lsgn. einen lichtgelben Niederschlag. Zn und HCl wirken sehr langsam reduzierend unter Blaufärbung der Lsg. ein, Cu bewirkt keine Blaufärbung. Schmelzendes Phosphorsalz löst  $Ta_2O_5$  zu einem klaren, farblosen Glase (Unterschied von  $SiO_2$ ) bei starkem Gehalt an  $Ta_2O_5$  mit einem Stich ins Gelbliche. Eisenvitriol färbt die Perle in der inneren Flamme nicht blutroth. Schmelzender Borax gibt mit  $Ta_2O_5$  ein klares, farbloses Glas, welches durch viel  $Ta_2O_5$  getrübt wird.

**Atomgewicht.** Nach H. Rose durch Analyse des Tantalchlorids 175,00, nach Marignac durch Analyse von Fluortantalkalium im Mittel von vier Bestimmungen 182,67, durch Analyse des Fluortantalammiums 182. Nach Seubert und Meyer 182.

## Tantal und Sauerstoff.

Es sind zwei Tantaloxyside bekannt: Tantal-tetroxyd  $Ta_2O_4$  und Tantal-pentoxyd  $Ta_2O_5$ , von denen das letztere ein Hydrat  $H_4Ta_2O_7$  bildet. Das von Hermann (J. pr. [2] 5. 69) beschriebene Dioxyd  $Ta_2O_2$ , durch Einwirkung von K auf Kaliumtantalfluorid erhalten, ist *nicht mit Sicherheit* bekannt.

**Tantaltetroxyd.**

$\text{Ta}_2\text{O}_4$ ; MG. 427; 100 Thle. enthalten 85 Ta, 15 O.

Wird durch heftiges Glühen von  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  in einem Kohletiegel von sehr geringem Durchmesser erhalten; poröse, dunkelgraue Masse, welche Glas ritzt, sich schleifen lässt und zerrieben ein dunkelbraunes, nicht metallglänzendes Pulver bildet. Säuren, selbst Gemische von  $\text{HNO}_3$  und HFl. greifen  $\text{Ta}_2\text{O}_4$  nicht an. Beim Glühen entsteht Tantalpentoxyd, beim Schmelzen mit KOH Kaliumtantalat (Berzelius, P. A. 4. 20).

**Tantalpentoxyd.**

Tantalsäureanhydrid.

$\text{Ta}_2\text{O}_5$ ; MG. 443,8; 100 Thle. enthalten 82 Ta, 18 O.

Bildung und Darstellung. Durch Rösten von Schwefeltantal. Durch Zerlegen von Tantalchlorid mit  $\text{H}_2\text{O}$ . Zersetzen von Tantalfluorid oder Tantal Doppelfluoriden mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Auskochen mit  $\text{H}_2\text{O}$ .

Technische Darstellung. Man schmilzt nach Berzelius ein inniges Gemenge von 1 Thl. Tantalit oder ein anderes tantalsäurereiches Mineral mit 6 bis 8 Thln. primärem Kaliumsulfat im Pt-Tiegel; nach Marignac (A. ch. [4] 8. 62) ein Gemenge von 3,5 Tantalit mit 10 Thln. primärem Kaliumsulfat im Fe-Tiegel, kocht die fein gepulverte Schmelze mit  $\text{H}_2\text{O}$ , digerirt dann mit Schwefelammonium, filtr., kocht den Rückstand mit konz. HCl, dekantirt und wäscht die Tantalsäure mit siedendem  $\text{H}_2\text{O}$  aus. Durch Glühen, Auflösen in HFl und Abdampfen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entfernt man  $\text{SiO}_2$ . Ueber die Trennung von Niobsäure siehe Niob (Graham-Otto, 1881. 2. Abth. 1226).

Eigenschaften. Weisses, unschmelzbares, feuerbeständiges Pulver. Geringe Mengen Niobsäure machen es gelb. Wird durch Schmelzen mit  $\text{B}_2\text{O}_3$  oder Phosphorsalz im Porzellanofen kryst. Rhombische Prismen (Ebelmen, A. ch. [3] 33. 34; Nordenskjöld und Chydenius, J. 1860. 145). SG. 7,35 (schwach gegläht), zur Weissglut erh. 8,01 (Marignac, A. ch. [4] 9. 254). Durch Glühen des aus dem Chlorid durch Behandeln mit  $\text{H}_2\text{O}$  erhaltenen Hydrats bildet es eine glasig amorphe Masse vom SG. 7,28. Löst sich schwer in schmelzendem, primärem Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat. In Säuren lösl. (Berzelius), mit Fluorammonium erh. vollständig flüchtig. Beim Glühen in H bleibt  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  weiss, in  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas färbt es sich bei heftigem Glühen grau unter Bildung von geringen Mengen Schwefelmetall (H. Rose, P. A. 69. 124). In schmelzendem Aetzkali unter Bildung von Kaliumtantalat lösl., die Schmelze ist vollständig in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Beim Schmelzen mit NaOH entsteht Natriumtantalat, welches erst nach dem Auswaschen des NaOH in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. wird.

**Tantalsäure.**

$\text{H}_4\text{Ta}_2\text{O}_7$ ; MG. 479,72; 100 Thle. enthalten 92,5  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , 7,5  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Bildung und Darstellung.** Wird durch Zersetzen von Tantalchlorid mit  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten. Kryst. bei allmählichem Anziehen von  $\text{H}_2\text{O}$  aus der Luft. Das so gewonnene Hydrat enthält immer noch  $\text{HCl}$ , welche man durch langes Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$ , dem man etwas  $\text{NH}_3$  zusetzt, entfernt (H. Rose, P. A. 74. 245). Man leitet durch die Lsg. von Natriumtantalat ( $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19}$ )  $\text{SO}_2$  und wäscht das nach kurzer Zeit abgeschiedene Hydrat mit ammoniakalischem  $\text{H}_2\text{O}$  (H. Rose, P. A. 100. 436). Durch Behandeln der Tantalschwefelsäure mit  $\text{NH}_3$ .

**Eigenschaften.** Weisses, amorphes oder kryst. Pulver, guter Leiter der Elektrizität. Das getrocknete Hydrat zeigt bei schwachem Rothglühen, unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Abgabe, eine lebhafte Lichterscheinung, welche durch langes Auswaschen mit heissem  $\text{H}_2\text{O}$  vermindert wird. Es verliert bei  $100^\circ$  6 bis 7,8  $\text{H}_2\text{O}$  (berechnet 7,5). Das durch Auswaschen der Tantalschwefelsäure mit  $\text{NH}_3$  erhaltene Hydrat zeigt beim Glühen keine Lichterscheinung. In  $\text{HFl}$  (H. Rose) und in viertelges. oxalsaurem Kalium lösl. (Gahn, Berzelius und Eggertz, Schw. 16. 437). Im Entstehungsmoment ist das Hydrat in Säuren lösl., und daraus wieder durch  $\text{NH}_3$  fällbar; treibt aus wässerigen Lsgn. kohlensaurer Alkalien keine  $\text{CO}_2$  aus.

Die tantalsauen Salze (Tantalate) lassen sich von dem Hydrate  $\text{HTaO}_3$  und der Hexatantalsäure  $\text{H}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19} [= \text{Ta}_6\text{O}_{11}(\text{OH})_8]$  ableiten. Die Salze des ersten Hydrats sind in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., von denen der Hexatantalsäure sind nur die Alkalimetalle lösl.  $\text{CO}_2$  scheidet aus den Lsgn. unlösl. Salze ab.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bringt in den Lsgn., auch wenn sie verd. sind, eine Fällung hervor, welche die Flüss. opalisirend macht und in erw.  $\text{HCl}$  etwas lösl. ist.

**Tantal und Chlor.****Tantalchlorid.**

$\text{TaCl}_5$ ; MG. 361,8; 100 Thle. enthalten 50,3 Ta, 49,7 Cl.

**Bildung und Darstellung.** Bildet sich beim Erwärmen des Ta in Cl unter Feuererscheinung (Berzelius). Beim Ueberleiten von trockenem Cl über Schwefeltantal bei gewöhnlicher T. oder unter Erwärmen. Durch Glühen eines Gemenges von  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  mit Kohle in trockenem Cl. Man mischt die  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  mit Stärkemehl oder Zucker und erh. unter Abschluss der Luft. Die erhaltene gepulverte Masse bringt man im glühenden Zustande in eine glühende, in einem Verbrennungsofen liegende Glasröhre und erh., solange noch  $\text{H}_2\text{O}$  entweicht, im  $\text{CO}_2$ -Strome (getrocknet durch  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Man lässt im  $\text{CO}_2$ -Strome erkalten, treibt nun die  $\text{CO}_2$  durch Cl aus, erh. im Cl-Strome und leitet nach dem Erkalten trockene Luft durch das Rohr. Anwesenheit von Wolframsäure färbt das Chlorid roth. Durch gelindes Erhitzen lässt



sich dieses rothe Wolfrachlorid von dem  $\text{TaCl}_5$  trennen. Bei Gegenwart von Zinnchlorid bilden sich zu Anfang der Reaktion gelbliche Tropfen von  $\text{SnCl}_4$  (H. Rose und Weber, P. A. 69. 115; 90. 458).

Eigenschaften. Gelb, etwas heller als Niobchlorid, sublimirt in Nadeln und Prismen (Blomstrand, Acta Univers. Lund. 1864), schmilzt bei  $211,3^\circ$ , Sied.  $241,6^\circ$  unter 753 mm Druck (Deville und Troost, C. r. 64. 294), D. 12,8 (bei  $360^\circ$ ). Sehr hygroskopisch, stösst an der Luft Dämpfe von  $\text{HCl}$  aus, zerfliesst aber nicht. Frisch bereitet zischt es in Berührung mit  $\text{H}_2\text{O}$  und zerfällt in Tantalsäure und  $\text{HCl}$  zu einer durch gelöste  $\text{H}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  opalisirenden Flüss., welche auch nach dem Kochen schwer zu filtriren ist. Zusatz von  $\text{NH}_3$  erleichtert das Filtr.  $\text{HCl}$  löst  $\text{TaCl}_5$  in der Kälte zur trüben, nach längerer Zeit gelatinirenden Flüss., die Lsg. färbt Curcuma schwach bräunlich. Kaltes  $\text{H}_2\text{O}$  nimmt aus dieser Gallerte nur Spuren von  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  auf, die dann auch beim Kochen aufgelöst bleiben. Kochende  $\text{HCl}$  löst  $\text{TaCl}_5$  unvollständig, die Lsg. gelatinirt nicht beim Erkalten. Bei Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}$  löst sich alles zu opalisirender Flüss., die beim Kochen nicht weiter getrübt wird.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bewirkt in derselben einen voluminösen Niederschlag, konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst  $\text{TaCl}_5$  in der Kälte unter Entwicklung von  $\text{HCl}$  zu einer nicht völlig klaren Flüss., die sich beim Kochen stark trübt und beim Erkalten zu einer weissen, opalisirenden Gallerte gerinnt. In kochender Kalilauge ist  $\text{TaCl}_5$  theilweise lösl., in  $\text{K}_2\text{CO}_3$  nicht (H. Rose, P. A. 69. 120; 99. 76).  $\text{H}_2\text{S}$  zersetzt  $\text{TaCl}_5$  unter Bildung von Schwefeltantal (H. Rose, P. A. 99. 587). In absolutem Alk. lösl. Die Lsg. wird auch beim Kochen durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur gefällt, wenn der Alk. durch Auswaschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  entfernt ist. Mit den Chloriden der Alkalimetalle bildet  $\text{TaCl}_5$  keine Doppelsalze (H. Rose, P. A. 99. 77).

## Tantal und Brom.

### Tantalbromid.

$\text{TaBr}_5$ ; MG. 581,8; 100 Thle. enthalten 31,2 Ta, 68,8 Br.

Entsteht bei Einwirkung von Br-Dampf auf ein starkglühendes Gemenge von  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  und Kohle. Die atmosphärische Luft ist vorher durch  $\text{CO}_2$  zu entfernen, durch nachheriges Erwärmen in  $\text{CO}_2$  wird das braune Bromid von überschüssigem Br befreit und nimmt eine gelbe Farbe an. Flüchtig, dem Chlorid ähnlich, zersetzt sich mit  $\text{H}_2\text{O}$  in Tantalsäure und  $\text{HBr}$  (H. Rose).

## Tantal und Fluor.

### Tantalfuorid.

$\text{TaF}_5$ ; MG. 277,3; 100 Thle. enthalten 65,6 Ta, 34,4 Fl.

Nur in Lsgn. bekannt.  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  löst sich in wässriger  $\text{HF}$  unter Bildung von  $\text{TaF}_5$ , aus welcher Lsg. weder beim Kochen noch durch

$\text{H}_2\text{SO}_4$   $\text{Ta}_2\text{O}_5$  gefällt wird. Nach Berzelius entsteht bei der Lsg. eine Doppelverbindung. Beim Verdampfen der Lsg. bedeutend flüchtig. H. Rose erhielt bei vorsichtigem Verdampfen einer an Tantalsäure reichen Lsg. Kryst., die sehr lösl. waren und geglüht  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  zurückliessen. Marignac (A. ch. [4] 9. 276) erhielt beim Verdunsten im Vakuum Tantaloxylfluorid als weisse, amorphe, fast unlösl. Masse, dann undeutliche Kryst. von Fluortantal.  $\text{NH}_3$  fällt aus der Lsg. des Fluorids Tantalsäure. Geglühtes  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ist in  $\text{HFl}$  unlösl., ist jedoch beim Glühen mit Fluorammonium flüchtig.  $\text{TaFl}_3$  bildet mit Fluormetallen Doppelfluoride oder Fluortantalate.

**Kaliumtantalfuorid**  $\text{K}_2\text{TaFl}_7$ . Man versetzt die warme Lsg. der Tantalsäure in  $\text{HFl}$  mit  $\text{KOH}$  bis zum beginnenden Niederschlag und lässt erkalten (Berzelius). Man digerirt die durch Schmelzen mit primärem Kaliumsulfat erhaltene Tantalsäure, welche abwechselnd mit  $\text{H}_2\text{O}$  und mit  $\text{NH}_3$  ausgewaschen ist, mit  $\text{KFl}$ , filtr. durch einen silbernen Trichter und dampft ab (H. Rose, P. A. 99. 488). Wasserfreie Schuppen (Berzelius). Sehr kleine, luftbeständige Nadeln (H. Rose). Rhombisch, isomorph mit der entsprechenden Niobverbindung ( $\infty\text{P}$ ,  $\infty\text{P}\infty$ ,  $\text{P}\infty$ ) (Marignac, A. ch. [4] 9. 267). Decrepitirt bei gelinder Hitze, schmilzt leicht unter Entwicklung eines Rauches. Wird beim Weissglühen in Pt-Gefässen nicht zersetzt. Verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entwickelt  $\text{HFl}$  (Berzelius), selbst beim Abdampfen zur Trockne entweicht kein Fluortantal (H. Rose, Marignac). K zersetzt es unter Feuererscheinung in Ta und  $\text{KFl}$  (Berzelius). Schwerlösl. in kaltem, leichter im heissem  $\text{H}_2\text{O}$ . Längeres Kochen der Lsg. bewirkt die Abscheidung von Kaliumtantaloxyfluorid  $\text{K}_4\text{Ta}_4\text{O}_5\text{Fl}_{14}$  als weisses Pulver. Dasselbe ist unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. in  $\text{HFl}$ . Die Bildung des Oxyfluorids unterscheidet Ta von Nb (Marignac, A. ch. [4] 9. 268).

**Natriumtantalfuorid**  $\text{Na}_2\text{TaFl}_7 + \text{H}_2\text{O}$  wird durch Auflösen von Natriumhexatantalat ( $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19} + 25\text{H}_2\text{O}$ ) in  $\text{HFl}$  erhalten: klare, achtseitige Tafeln des rhombischen Systems ( $\text{P}$ ,  $\text{oP}$ ,  $\infty\text{P}$ ,  $\frac{1}{2}\text{P}\infty$  und  $\infty\text{P}\infty$ ), welche  $\text{H}_2\text{O}$  schon unter  $100^\circ$  verlieren (Marignac).

$\text{Na}_2\text{TaFl}_7$  erhält man als Nebenprodukt bei der Darstellung des  $\text{Na}_2\text{TaFl}_7$  in undeutlichen Körnern (Marignac), luftbeständig, raucht stark im Pt-Löffel, unschmelzbar, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Ammoniumtantalfuorid**  $(\text{NH}_4)_2\text{TaFl}_7$ . Man versetzt eine saure flusssaurer Lsg. von  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  mit  $\text{NH}_3$  bis zum bleibenden Niederschlag und dampft ein: dünne, wasserfreie, tetragonale Blättchen ( $\text{P}$  und  $\text{oP}$ ). verliert bei  $100^\circ$  in der ersten Stunde unbedeutend an Gewicht, nach längerer Zeit mehr, indem die Kryst. undurchsichtig werden. Beim schnellen Erhitzen stark decrepitirend (Marignac). Lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , lässt sich umkryst.; die Lsg., längere Zeit erwärmt, trübt sich unter Abscheidung eines weissen Pulvers (Marignac).

**Ammoniumtantaloxyfluorid**  $(\text{NH}_4)_3\text{TaOFl}_6$  entsteht durch Auflösen von Tantalsäure in konz. Lsg. von wässrigem Fluorammonium; Reguläroctaeder, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ .

## Tantal und Schwefel.

### Tantaltetrasulfid.

$\text{Ta}_2\text{S}_4$ ; MG. 491,9; 100 Thle. enthalten 73,9 Ta, 26,1 S.

Wird durch Leiten von  $\text{CS}_2$ -Dampf über fast weissglühendes  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , oder aus  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas und Tantalchloriddampf bei Glühhitze erhalten (H. Rose, Gilb. 73. 139; P. A. 15. 145; 99. 575); schwarz, im Achatmörser gerieben, metallglänzend messingfarbig. Aus dem Chlorid dargestellt, bisweilen in messinggelben, dem Schwefelkies ähnlichen Krusten. Guter Leiter der Elektrizität. Beim Rösten an der Luft entsteht  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , beim Erhitzen im Cl-Strom Tantalchlorid und Chlorschwefel.  $\text{HCl}$  greift  $\text{Ta}_2\text{S}_4$  nicht an, beim Kochen mit  $\text{HNO}_3$  entsteht  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wirkt beim Erhitzen langsam ein. Mit  $\text{KOH}$  geschmolzen entsteht Kaliumsulfid und Kaliumtantalat.

## Tantal und Stickstoff.

**Tantalnitrid** (Stickstofftantal)  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  (A. Joly, C. r. 82. 1195; Bl. [2] 25. 506). Bildet sich schon bei gewöhnlicher T., wenn  $\text{TaCl}_5$   $\text{NH}_3$  absorbiert. Entsteht durch Erhitzen dieses Absorptionsproduktes in einer  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre bis zur Sublimations-T. des  $\text{NH}_4\text{Cl}$  als amorphe, ockergelbe Masse. Erh. man stärker im völlig trockenen  $\text{NH}_3$ -Strome, so entsteht  $\text{TaN}$  in schwarzen Krusten, welches mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen zu einem schwarzen Pulver zerfällt.

Beim Reiben metallglänzend, zeigt kryst. Struktur, Leiter der Elektrizität. Verbrennt an der Luft erh. unter Erglühen zu weissem  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  und wird durch siedende  $\text{HNO}_3$  oder Königswasser fast gar nicht, durch Salpeterflusssäure schon in der Kälte unter Entwicklung rother Dämpfe zersetzt. Entwickelt mit  $\text{KOH}$  geschmolzen reichlich  $\text{NH}_3$  (H. Rose, P. A. 100. 146). Durch heftiges Glühen von  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  mit Kohle wurde  $10\text{TaC}$ ,  $\text{TaN}$  erhalten (A. Joly, C. r. 82. 1195; Bl. soc. chim. [2] 25. 506).

## Tantal und Kalium.

**Kaliumhexatantalat**  $\text{K}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19} + 16\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Schmelzen von  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  im Ag-Tiegel mit 2 bis 3 Thln. natronfreiem  $\text{KOH}$ , Auslaugen der Schmelze mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Verdunsten der filtr. Lsg. im Vakuum (Marignac, A. ch. [4] 9. 259). Durch Schmelzen von  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  mit 4 bis 5 Thln.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  bei hoher T. Die mit heissem  $\text{H}_2\text{O}$  erweichte Masse lässt man unter einer Glocke neben  $\text{H}_2\text{O}$  abtropfen, wobei  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zerfließt, löst den Rückstand in  $\text{H}_2\text{O}$ , filtr. (um saures Salz zu entfernen) und lässt im Vakuum verdunsten. Man löst  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  in  $\text{KOH}$  und verdunstet im Vakuum. Klare, glänzende Kryst. des monoklinen

Systems ( $\infty P$ ,  $oP$ ), luftbeständig, unzersetzt in warmem  $H_2O$  lösl. und im Vakuum wieder daraus kryst. Beim Kochen an der Luft scheiden sich aus der Lsg. saure Salze ab (Marignac). Bei längerem Kochen geht viel  $KOH$  in Lsg.

**Kaliummetatantalat**  $KTO_3$  entsteht durch Glühen des Hexatantalates und darauffolgendes Behandeln mit  $H_2O$  oder durch Glühen von  $K_8Ta_6O_{19} + 16H_2O$  mit Ammoniumkarbonat, wobei ein Viertel des  $K$  in Lsg. geht; der Rückstand enthält 80  $Ta_2O_5$  und 18,44  $K_2O$  (Rechn. 82,53 und 17,47) (H. Rose).

**$K_6Ta_{14}O_{38}$**  entsteht bei wiederholtem Glühen des Hexatantalats mit  $NH_4Cl$  und bleibt beim Ausziehen mit  $H_2O$  zurück (H. Rose). Nach Hermann (J. pr. 113. 82) soll dieses Salz etwas  $K_2CO_3$  enthalten haben.

### Tantal und Natrium.

**Natriumhexatantalat**  $Na_8Ta_6O_{19} + 25H_2O$ . Man schmilzt 1 Thl. Tantalsäure mit 2  $NaOH$ , wäscht mit  $H_2O$  das überschüssige  $NaOH$  aus, löst den Rückstand in heissem  $H_2O$  und kryst., indem man die klare Lsg. des Salzes und eine Lsg. von  $NaOH$  über einander schichtet. Die abgeschiedenen Kryst. werden zuerst mit schwachem, dann mit starkem Weingeist gewaschen, bis die Waschflüss. nicht mehr alkalisch reagiert (H. Rose, P. A. 101. 12). Kleine, sechseckige Tafeln (H. Rose) von Perlglanz. Nach Marignac (A. ch. [4] 9. 265) hexagonale Täfelchen mit zugeschärften Rändern ( $P$ ,  $oP$ ). Bei  $100^\circ$  oder noch schwächerem Erhitzen entweicht alles  $H_2O$  bis auf 2 bis 4% unter Zersetzung des Salzes. Beim Glühen entweicht noch etwas  $H_2O$ , leichter bei Gegenwart von Ammoniumkarbonat unter Aufnahme von  $CO_2$ . Bei plötzlichem Glühen entweicht alles  $H_2O$ . Unschmelzbar. 1 Thl. Salz löst sich in 493 Thln.  $H_2O$  von  $13,5^\circ$ , in 162 Thln. siedendem  $H_2O$ . Die Lsg. bläut Lackmuspapier. Verändert sich nicht beim Kochen, wenn das verdampfende  $H_2O$  ersetzt wird. In Weingeist wlösl.  $CO_2$  bildet erst nach längerer Zeit einen voluminösen Niederschlag, ähnlich verhält sich  $H_2S$ .

**Natriummetatantalat**  $NaTaO_3$ , durch Glühen des Hexatantalates für sich (Marignac) oder mit Ammoniumkarbonat und Auslaugen der Schmelze mit  $H_2O$  erhalten. Man dampft  $Na_8Ta_6O_{19} + 25H_2O$  mit  $NaOH$  ein, wäscht mit  $H_2O$  aus und glüht den Rückstand. Durch Zersetzen der wässerigen Lsg. desselben Salzes mit wässrigem Weingeist, Auswaschen mit starkem Weingeist und Glühen. Dem Waschwasser setzt man etwas Ammoniumkarbonat hinzu. Durch Schmelzen von 1 Thl.  $Ta_2O_5$  mit 2 Thln.  $Na_2CO_3$  und Auslaugen mit  $H_2O$ .

Ein saures Salz will H. Rose beim Einleiten von  $CO_2$  oder  $H_2S$  in die wässrige Lsg. des Hexatantalates erhalten haben.

### Tantal und Ammonium.

**Ammoniumhexatantalat**  $(NH_4)_8Ta_6O_{19} + H_2O$  wird durch Fällung des Natriumhexatantalates mit  $NH_4Cl$  erhalten. Gegenwart von freiem kohlensaurem Alkali verzögert die Fällung.

## Tantal und Baryum.

**Baryumhexatantalat**  $\text{Ba}_4\text{Ta}_6\text{O}_{19} + 6\text{H}_2\text{O}$  fällt auf Zusatz von  $\text{BaCl}_2$  zu wässerigem Natriumtantalat als flockiger Niederschlag (H. Rose). Zeigt nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  und darauffolgendem Glühen lebhaftere Feuererscheinung, schmilzt nicht, verliert aber alles  $\text{H}_2\text{O}$ .

## Tantal und Magnesium.

**Magnesiumhexatantalat**  $\text{Mg}_4\text{Ta}_6\text{O}_{19} + 9\text{H}_2\text{O}$  wird durch Wechselsersetzung als flockiger, kryst. werdender Niederschlag erhalten (H. Rose, P. A. 102. 61). Zeigt beim Glühen keine Feuererscheinung.

## Legierungen des Tantal.

**Tantalaluminium**  $\text{TaAl}_3$ . Man schmilzt 1 Thl. Kaliumtantalfluorid im Kohletiegel mit 15 Thln. Aluminiumfeile bei sehr hoher T. und behandelt den Regulus mit kalter  $\text{HCl}$ , bis die Entwicklung von  $\text{H}$  aufhört.

Eisenglänzendes, fast schwarzes Krystallpulver vom SG. 7,02. Nimmt beim Glühen an der Luft kaum an Gewicht zu, wird aber dabei bronzefarben und irisierend.  $\text{HNO}_3$ , Königswasser oder verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sind in der Kälte ohne Einwirkung. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  greift beim Kochen, primäres Kaliumsulfat beim Schmelzen,  $\text{HFl}$  in der Kälte an (Marignac, N. Arch. ph. nat. 31. 101).

Gadebusch.

# Niobium.

## Niob.

Nb; AG. 93,7; MG. 187,4; W. 5.

Geschichtliches. Von Hatschett 1801 (Cr. A. 1802, 1. 197, 257, 352) in einem Columbit von Massachusetts (Nordamerika) als ein neues Metall (Columbium) erkannt; die daraus dargestellte Säure nannte er Columbinsäure (H. Rose, P. A. 70. 572; 71. 157; 72. 155, 471; 74. 85; 104. 310, 432, 581; 105. 424; 111. 193, 426; 112. 468, 549; 113. 105, 292; 118. 9, 33, 406, 497; R. Hermann, J. pr. 83. 106; 84. 317; 95. 65; 103. 128; 97. 350; 99. 21, 279; 100. 385; 102. 399; 103. 127; 107. 129; 2. [2] 108; 3. 373; 4. 178; Damour und Deville, Inst. 1861. 152; C. r. 53. 1044; Deville und Troost, C. r. 56. 891; 60. 1124; 64. 294. Wollaston 1809 (Schw. 1. 520) und Berzelius (Schw. 16. 437) hielten die Columbinsäure mit der von Ekeberg aus dem Tantalit dargestellten Säure für identisch (P. A. 4. 6; Klapproth, Chem. Wörterbuch). 1844 und 1846 wies H. Rose nach, dass die obigen Mineralien Gemenge verschiedener Säuren, besonders Niobsäure und Tantalsäure enthielten. 1853 untersuchte Rose seine im Columbit gefundene dritte Säure, die Pelopsäure, und nahm in derselben eine andere Oxydationsstufe des Nb (P. A. 90. 456) an. 1856 wies Hermann im Kimitotantalit neben Tantalsäure auch Niobsäure, 1857 im Columbit von Bodenmais neben Niobsäure Tantalsäure nach. 1864 erkannten Blomstrand (Acta Univers. Lund. 1864, 1865; J. pr. 97. 37; J. 1865. 207, 895; 1866. 944) und Marignac (A. ch. [4] 8. 5; 9. 249; J. pr. 101. 459) durch Untersuchungen der Cl- und Fl-Verbindungen Rose's Unterniobverbindungen als Verbindungen der Niobsäure, und seine Niobverbindungen als Gemenge von Niob- und Tantalsäureverbindungen. Nach Marignac ist Rose's Unterniobfluorid ein Oxyfluorid  $\text{NbOFl}_3$ . Das von Kobell (Sitzungsber. d. Bayr. Akad. 1860; J. pr. 83. 193, 449; A. 119. 283) 1860 in Niobmineralien entdeckte Dianium, sowie Herman's Ilmenium erwiesen sich als Gemenge von Nb und Ti, ebenso wurde die Existenz des Neptuniums hinfällig (J. pr. [2] 15. 105).

Vorkommen. In der Natur meist in Begleitung von Tantal (Wöhler, Mineralanalyse, Göttingen 1861. 143). Tantalfrei sind:

Euxenit (Scheerer)  $2R(R = Y, Er, U, Ce)TiO_3 + RNb_2O_6 + 6H_2O$ ; Wöhlerit  $9RSiO_3 + 3RZrO_3 + RNb_2O_6$  ( $R = Ca, Na_2, Fe$ ), Aeschynit  $R_3Nb_3(TiTh)_4O_{20}$  (Rammelsberg), Polykras  $4RTiO_3 + RNb_2O_6 + 2H_2O$  (Scheerer, Rammelsberg), Pyrochlor ( $NbO_2 + TiO_2 + ThO_2 + CaO + CeO + FeO + HgO + Na_2O + H_2O$ ). In den Columbiten von Grönland, Massachusetts und Bodenmais  $FeNb_2O_6$  oder  $mFeNb_2O_6 + nFeTa_2O_6$  mit vorwaltendem Niobat (H. Rose, Blomstrand, Marignac und Rammelsberg), Fergusonit  $R_3(Nb, Ta)_2O_8$ ; Tapiolith,  $FeO(Ta, Nb)_2O_5$ .

Es enthält nach Blomstrand:

	Columbit von Grönland	Columbit von Massa- chusetts	Columbit von Boden- mais		Pyrochlor von Miask nach Rammelsberg	Pyrochlor vom Kaiser- stuhl nach Knop und Rammelsberg
$Ta_2O_5$ .	—	28,55	22,79	$Nb_2O_5$ . .	53,19	62,18
$Nb_2O_5$ .	77,95	51,53	56,43	$TiO_2$ . . .	10,47	—
$WO_3$ . .	0,13	0,76	1,07	$ThO_2$ . . .	7,56	3,00
$SnO_2$ . .	0,73	0,34	0,58	$CeO$ . . . .	7,00	6,69
$FeO$ . . .	17,33	13,54	15,82	$CaO$ . . . .	14,21	16,00
$MnO$ . . .	3,28	4,55	2,39	$MgO$ . . . .	0,22	0,40
$ZrO_2$ . .	0,13	0,34	0,28	$FeO$ . . . .	1,84	1,80
$MgO$ . . .	0,23	0,42	0,40	$Na$ . . . . .	3,71	5,58
$PbO$ . . .	0,12	$H_2O = 0,16$	0,35	$Fl$ . . . . .	(3,06)	(6,32)
				Glühverlust	0,07	K 4,23

Im Pyrochlor ist fast ausschliesslich Niobsäure enthalten. In kleineren Mengen findet sich Nb in Wolframerzen.

**Darstellung.** Blomstrand will das Metall durch Reduktion von Niobchlorid mittelst H als spiegelnden, metallgrauen Ueberzug erhalten haben. Nach Roscoe leitet man ein Gemisch von H und Pentachlorid-dampf wiederholt durch eine glühende Glasröhre und erh. die erhaltene stahlgraue Kruste nochmals stark in reinem H. Das Nb enthält dann nur 0,27 H, etwas Chlorid und Oxyd.

**Eigenschaften.** Stahlgrau, SG. 7,06 bei 15°, verbrennt beim Glühen an der Luft und bei gelindem Erwärmen in Cl. In HCl, HNO<sub>3</sub> und Königswasser kaum lösl., in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beim Erwärmen llösl. AG. nach Rose (P. A. 104. 434; 108. 275) durch Analyse von Niobchlorid zu 103, durch Analyse von Oxychlorid zu 98,3 gefunden, nach Blomstrand (Acta Univ. Lund. 1864) durch Analyse des Niobchlorids zu 96,67 (Cl-Bestimmung) und 96,16 (aus der Niobsäure); nach Marignac (A. ch. [4] 8. 16, 28) durch Analyse des umkryst. Kaliumnioboxyfluorid  $2KFl, NbOFl_3, H_2O$  zu 94. Meyer und Seubert berechnen es zu 93,7. Die Verbindungen des Nb lassen es fünfwerthig erscheinen.

**Erkennung.** Die niobsauren Verbindungen (Alkalien) werden schon bei langem Durchleiten von CO<sub>2</sub> unter Bildung voluminöser Niederschläge zersetzt. Ammoniumsulfat und NH<sub>4</sub>Cl geben anfangs keine Fällung, bei überschüssigem NH<sub>4</sub>-Salz einen dicken, volumi-

nösen Niederschlag.  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{CaCl}_2$  liefern weisse, in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_4$ -Salzen unlösl. Niederschläge. Magnesiumsulfat gibt einen weissen, sich leicht absetzenden Niederschlag.  $\text{AgNO}_3$  fällt weissgelb, Quecksilberoxydulnitrat im Ueberschuss gelb,  $\text{HgCl}_2$  eine milchweisse Gallerte, Quecksilberoxydnitrat weiss,  $\text{CuSO}_4$  grün. Säuren fällen Niobsäure. Orthophosphorsäure fällt nur konz. Lsgn. der niobsauren Alkalien. Verd.  $\text{HCN}$  und wässrige Lsg. von  $\text{KCN}$  geben starke Niederschläge, Gerbsäure einen dunkelorange-rothen Niederschlag. Schmelzender Borax löst geringe Mengen Niobsäure zu einem klaren Glase, ebenso Phosphorsalz, grössere färben das Glas in der inneren Flamme violett bis blau.

### Niob und Wasserstoff.

**Niobwasserstoff**  $\text{HNb}$ , durch Reduktion von Kaliumniobfluorid  $\text{NbF}_5$ ,  $2\text{KfI}$  erhalten. Man schmilzt das Fluorid vorher mit  $\text{KfI}$  zusammen, schichtet es mit metallischem Na im offenen Eisentiegel unter einer Decke von Kochsalz und wäscht mit  $\text{HF}$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  aus (Marignac). Krüss und Nilsson (B. 1887. 1691) erhielten unter Anwendung der berechneten Menge Na  $\text{HNb}$  neben grossen Mengen Pentoxyd und zwar: 77,50  $\text{HNb}$ , 21,53  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und 0,97  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Schweres, graues Pulver, lösl. in konz. oder warmer verd.  $\text{HF}$  unter Entwicklung von  $\text{H}$ , in  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  und verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unlösl., in konz. warmer  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und schmelzendem saurem Kaliumsulfat lösl., kochende Kalilauge greift  $\text{HNb}$  auch an. Beim Erhitzen an der Luft oder im  $\text{O}$  verbrennt  $\text{HNb}$  mit intensiver Lichterscheinung schon vor Rothgluthitze zu  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Bei nicht zu hoher Hitze gebildet, ist  $\text{HNb}$  ein tiefschwarzes Pulver vom SG. 6,6. Nach Krüss und Nilson (O. 1887. I. 391) ist die spez. Wärme:

T.-Grenze.	Spez. Wärme.	Mol.-Wärme.	T.-Grenze.	Spez. Wärme.	Mol.-Wärme.
100 —0	0,0977	9,3	301,5—0	0,0871	8,3
210,5—0	0,0925	8,8	440 —0	0,0834	7,9

### Niob und Sauerstoff.

Man kennt drei Oxyde von Nb, Niobdioxyd  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , Niobtetroxyd  $\text{Nb}_2\text{O}_4$  und Niobpentoxyd  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

#### Niobdioxyd.

##### Nioboxydul.

$\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; MG. 219,2; 100 Thle. enthalten 85,5 Nb, 14,5 O.

Von H. Rose und Hermann als Metall angesehen, von Delafontaine (N. Arch. phys. nat. 27. 172) als Oxydul erkannt.

**Darstellung.** Durch Erhitzen von trockenem Kaliumnioboxyfluorid (welches mit 1 Thl.  $\text{KCl}$  zusammengeschmolzen ist) mit dünnen



Natriumscheiben, unter einer Decke von KCl, in einem gut bedeckten Tiegel. Die erkaltete Schmelze wäscht man mit  $H_2O$  und zuletzt mit weingeisthaltigem  $H_2O$  aus (H. Rose, P. A. 104. 312). Durch Erhitzen der Dämpfe des Oxychlorids mit Mg-Draht oder durch Erhitzen von Kaliumniobat mit überschüssigem  $K_2CO_3$  in einem Graphittiegel bei  $1200^\circ$  erhält man kryst.  $Nb_2O_3$ .

Eigenschaften. Schwarzes Pulver vom SG. 6,3 oder glänzende, anscheinend reguläre Krystalle (Deville und Troost, C. r. 60. 1221). Guter Leiter der Elektrizität. Oxydirt sich unter lebhafter Feuererscheinung beim Erhitzen an der Luft und nimmt dabei 20,61 bis 22,16% an Gewicht zu. Nach H. Rose bildet es im Cl-Gase unter Erglühen Oxychlorid. In HCl in feuchtem Zustande unter H-Entwicklung lösl., in  $HNO_3$  auch beim Erhitzen unlösl., in überschüssiger konz.  $H_2SO_4$  nach längerem Erhitzen mit bräunlicher Farbe lösl., welche Lsg. durch vieles  $H_2O$  entfärbt wird.  $NH_3$  fällt daraus einen bräunlichen Niederschlag. Schmelzendes, primäres Kaliumsulfat oxydirt es zu Niobsäure, die beim Behandeln der Schmelze mit  $H_2O$  zurückbleibt.

### Niobtetroxyd.

$Nb_2O_4$ ; MG. 251,2; 100 Thle. enthalten 74,6 Nb und 25,4 O.

Man erh. Niobpentoxyd 1,5 bis 2 Stunden bei starker Weissglut in einem raschen Strome von trockenem H und lässt in diesem erkalten (H. Rose); schwarzes, schwach bläulichscheinendes Pulver, bei gewöhnlicher T. luftbeständig, bei dunkler Rothglut unter Feuererscheinung zu weissem Niobpentoxyd verbrennend. Durch kaltes und kochendes  $H_2O$ , HCl,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  und Königswasser nicht angreifbar. Kochende Kalilauge greift es wenig an (Delafontaine, J. 1866. 205).

### Niobpentoxyd.

Niobsäureanhydrid.

Unterniobsäure nach H. Rose; Niobige Säure nach Hermann.

$Nb_2O_5$ ; MG. 267,2; 100 Thle. enthalten 70,0 Nb, 30,0 O.

Bildung und Darstellung. Bildet sich beim Erhitzen des Nioboxyduls, Nioboxyds oder Niobwasserstoffs an der Luft, beim Rösten des Ammoniumnioboxyfluorids oder Nioboxysulfüts; durch Zersetzen des Niobfluorids, Nioboxyfluorids oder der Verbindungen dieser Fluoride mit den Fluoralkalimetallen mit Vitriolöl, Auskochen mit  $H_2O$  und Glühen. Aus dem Niobchlorid oder -oxychlorid durch Zerlegen mit reinem oder ammoniakalischem  $H_2O$  und Glühen des Niederschlages. Aus niobsauren Salzen durch Schmelzen mit primärem Kaliumsulfat, Behandeln mit  $H_2O$  und Glühen der zurückbleibenden  $H_2SO_4$ -haltigen Niobsäure mit Ammoniumkarbonat (Wöhler, P. A. 48. 92).

**Technische Darstellung.** Man schmilzt feingepulverten Columbit von Grönland mit der dreifachen Menge primären Kaliumsulfats in einem Platin- oder Eisentiegel, zerreibt die geschmolzene Masse und digerirt mit vielem  $H_2O$ . Die gebildeten Sulfate des K, Fe, MnO werden gelöst, wobei unreine ( $Fe_2$ -, Sn-, Wo-haltige) Säure zurückbleibt. Dieselbe wird mit Schwefelammonium behandelt, wobei Schwefelzinn und Schwefelwolfram in Lsg. gehen und Fe in FeS verwandelt wird. Nach wiederholtem Auswaschen mit schwefelammoniumhaltigem  $H_2O$  fügt man zur Zersetzung des FeS HCl hinzu und wäscht mit kochendem  $H_2O$  aus (Berzelius). Niob- und Tantalsäure trennt man durch Lösen der unreinen Säure in HFl, Erhitzen bis zum Kochen und Versetzen mit Fluorwasserstoffkalium KHF $_2$  (1 Thl. Säure, 0,25 Thl. KHF $_2$ ). Die sich nach dem Eindampfen bis zu einer bestimmten Konzentration (7 ccm 1 g der Säure enthaltend) ausscheidenden Nadeln von Kaliumtantalfuorid wäscht man solange aus, bis Galläpfeltinktur nicht mehr zinnoberroth, sondern rein schwefelgelb gefällt wird.

Durch weiteres Eindampfen der Mutterlauge erhält man Blättchen von Kaliumniobfluorid, welche nach öfterem Umkryst., Eindampfen mit  $H_2SO_4$ , Auskochen mit  $H_2O$  und nach Glühen des Rückstandes (unter Zusatz von Ammoniumkarbonat) reine  $Nb_2O_5$  liefern (Marignac, A. ch. [4] 8. 63). Bei Gegenwart von Titansäure kryst. man (Marignac, l. c. [4] 13. 28) die Fluorsalze aus sehr überschüssiger HFl um. Die hierbei gebildeten Doppelsalze sind mit Kaliumtitanfluorid nicht isomorph und viel leichter lösl. Krüss und Nilson (B. 1887. 1691) zersetzen die aus Fergusonit gewonnenen obigen Doppelfluoride durch anhaltendes Kochen mit  $H_2O$ . Es scheiden sich mikroskopisch kleine Kryst. von Fluoroxyniobat aus, die in der Flüss. unlösl. sind; die Mutterlauge gibt beim weiteren Eindampfen noch ein Fluoroxyniobat von der Zusammensetzung  $2KFl, 3NbO_2, Fl$  (J. 1887. 577).

**Aus Columbit.** Man verdunstet fein gepulverten Columbit mit einer Lsg. von 3 Thln. Fluorwasserstoffkalium fast bis zur Trockne, schmilzt das Gemenge und löst die rosenrothe Masse in kochendem, flusssäurehaltigem  $H_2O$ . Die sich ausscheidenden Kryst. werden in  $H_2O$  gelöst und diese Lsg. gibt nach Behandlung mit  $H_2S$  Fe- und Mn-freie Kryst. Im Grossen schmilzt man das Mineral mit 2 Thln. Fluorwasserstoffkalium, behandelt mit  $H_2O$ , verdampft die filtr. Lsg. zur Trockne und erh. bis zur Verjagung der HFl mit  $H_2SO_4$ . Beim Kochen der verd. Lsg. fällt  $Nb_2O_5$ , welche durch Kochen mit Seignettesalz vom Fe, Mn, Wo und Sn (Gibbs, J. 1864. 685) befreit wird.

**Eigenschaften.** Weisses, amorphes, nicht flüchtiges Pulver, welches bei nicht starkem Erhitzen gelb und durch heftiges Erhitzen kryst. wird. Beim Glühen mit Borsäure entstehen grünliche, prismatische Kryst. (Ebelmann, A. ch. [3] 33. 44), durch Erhitzen mit Borax im Porzellanrohre rhombische, optisch zweiachsige Tafeln (Nordenskjöld, P. A. 114. 612), durch Erhitzen mit Borax im Perrotschen Ofen anscheinend tesserale Würfel (Knop, A. 159. 56). Spez. Wärme nach Krüss und Nilson (O. 1887. I. 391)

T.-Grenze.	Spez. Wärme.	Mol.-Wärme.	T.-Grenze.	Spez. Wärme.	Mol.-Wärme.
100 —0	0,1184	31,7	301,5—0	0,1243	33,3
210,5—0	0,1184	31,7	440 —0	0,1349	36,1

SG. 4,46 bis 4,53 (Marignac [4] 8. 19). Stark geglühtes Pentoxyd gibt mit primärem Kalium- oder Ammoniumsulfat geschmolzen eine klare Flüss., welche in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. ist und beim Erhitzen alles  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  abscheidet. Geglühtes  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ist in heisser, konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unlösl., ungeglühtes jedoch lösl. Die Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  scheidet beim Erhitzen wieder alles  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  aus. Durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{S}$  bei Weissglut entsteht Nioboxysulfid, durch wiederholtes Glühen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  etwas Nioboxy-chlorid (H. Rose, P. A. 112. 473). H schwärzt und reduziert bei Glüh-hitze (H. Rose), bei Weissglut entsteht Nioboxyd (Delafontaine).

**Niobsäure.** Niobpentoxyd bildet mit  $\text{H}_2\text{O}$  einige Hydrate, welche wechselnde Mengen  $\text{H}_2\text{O}$  enthalten. Nach H. Rose (P. A. 112. 557) entsteht durch Erhitzen von Nioboxychlorid mit  $\text{H}_2\text{O}$  unter Wärme-entwicklung ein amorphes, sehr voluminöses Hydrat. Aus dem Oxy-chlorid entsteht durch Aufnahme von  $\text{H}_2\text{O}$  ein kryst. Hydrat, welches jedoch wechselnde Mengen von  $\text{H}_2\text{O}$  enthält.

$\text{Nb}_6\text{H}_4\text{O}_{19} = 3\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  erhielt Santesson (Bl. [2] 24. 52) durch Fäll. einer salzsauren Lsg. von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mit  $\text{NH}_3$ . Enthält 8,04 bis 8,41  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Nb}_6\text{H}_4\text{O}_{22} = 3\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  durch Fäll. einer siedenden Lsg. von Natriumnio-bat mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhalten, theor. 13,55  $\text{H}_2\text{O}$ , gefunden 13,79 bis 14  $\text{H}_2\text{O}$  (Santesson); durch Zersetzen der Schmelze von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und primärem Kaliumsulfat mit  $\text{H}_2\text{O}$ ; zeigt im letzteren Falle beim Glühen keine Lichterscheinung. Aus dem Oxychlorid dargestellt, weisses Pulver vom SG. 4,303, welches beim Glühen unter Licht-erscheinung in Pentoxyd übergeht. Hält nach dem Trocknen bei 100° wechselnde Mengen  $\text{H}_2\text{O}$ . Es entweichen:

bei 150°	200°	300°
4,47	5,75	7,8 $\text{H}_2\text{O}$

(Marignac). Das durch Schmelzen hergestellte Hydrat ist in HFl leicht lösl. zu Niobfluorid (H. Rose). In kochender HCl wenig lösl., wird aber durch Behandeln mit dieser Säure in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. (Marignac, A. ch. [4] 8. 16; Wöhler, P. A. 48. 92). Zn färbt diese Lsg. an-fangs braun und gibt allmählich einen Niederschlag von  $\text{Nb}_3\text{O}_5$  ( $2\text{Nb}_3\text{O}_5 = \text{Nb}_2\text{O}_5 + 2\text{Nb}_2\text{O}_4$ ). In KOH llösl., in NaOH unlösl., in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  llösl. (H. Rose, P. A. 113. 109, 114).

Die Salze der Niobsäure (Niobate) leiten sich von den Hydraten:  $\text{H}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ ,  $\text{H}_6\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ ,  $\text{H}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  und  $\text{H}_4\text{Nb}_2\text{O}_7$  ab.

## Niob und Chlor.

### Niobtrichlorid.

$\text{NbCl}_3$ ; MG. 199,8; 100 Thle. enthalten 46,9 Nb, 53,1 Cl.

Wird durch langsames Leiten von Niobpentachloriddampf durch eine rothglühende Glasröhre erhalten. Kryst. Kruste oder lange Nadeln, welche Dichroismus zeigen. Ist nicht flüchtig, wird von  $\text{H}_2\text{O}$  nicht angegriffen, von  $\text{HNO}_3$  leicht oxydirt. Beim Erhitzen im  $\text{CO}_2$ -Strome entstehen Nioboxychlorid und CO.

### Niobpentachlorid.

$\text{NbCl}_5$ ; MG. 270,5; 100 Thle. enthalten 34,6 Nb, 65,4 Cl.

**Darstellung.** Durch Erhitzen eines Gemisches von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mit überschüssiger Zuckerkohle im Strome von ganz luftfreiem Cl erhalten. Rose verkohlte zuerst die Säure mit Stärkemehl, zerrieb dann und glühte noch ein bis zweimal mit Zucker, zur Bildung von Kohle. Zur Entfernung aller Feuchtigkeit glüht man zuerst im  $\text{CO}_2$ -Strome, lässt darin erkalten und fängt dann, nachdem man eine Stunde lang Cl über das Gemenge geleitet hat, allmählich an zu erhitzen. Sobald die Bildung des Chlorids eine vollständige ist, erh. man stärker, wobei das Chlorid in den kälteren Theil des Rohres sublimirt (H. Rose, P. A. 104. 433).

**Eigenschaften.** Gelbe Nadeln, welche bei  $194^\circ$  schmelzen (Deville und Troost, C. r. 64. 294), Sied.  $240,5^\circ$ , D. 9,6 (bei  $360^\circ$  genommen) (C. r. 56. 891), die Formel verlangt 9,38. In Gasform gelb, lässt sich in  $\text{CS}_2$  sublimiren, ohne geschwärzt zu werden (H. Rose). H reduziert es in starker Glühhitze zu Metall (Blomstrand, Acta Univers. Lund. 1864).  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt es in HCl und Niobsäure, von der ein Theil gelöst bleibt (H. Rose), welche Lsg. durch schwaches Uebersättigen mit  $\text{NH}_3$  und Ansäuern mit  $\text{HNO}_3$  vollständig gefällt wird (Marignac). In HCl lösl., die Lsg. gerinnt allmählich. In Weingeist zur fast klaren Flüss. lösl., die bei der Dest. einen in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Rückstand hinterlässt, der nach H. Rose aus Niobsäureäther besteht. Zn färbt die salzsaure Lsg. blau, die Färbung tritt intensiver hervor, wenn man  $\text{NbCl}_5$  vorher mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  übergiesst und dann  $\text{H}_2\text{O}$  und Zn hinzufügt.

**Nioboxchlorid.** Rose's Unterniobchlorid  $\text{NbOCl}_3$  wird wie  $\text{NbCl}_5$  nur unter Anwendung von weniger Kohle und höherer T. erhalten. Zur Beseitigung des gebildeten Niobchlorids dest. man nach Deville und Troost (C. r. 60. 1221) wiederholt im H-Strome. — Man leitet Niobchloriddampf mit Hilfe eines trockenen  $\text{CO}_2$ -Stromes anhaltend über in einem Pt-Schiffchen befindliches  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . — Bildet sich auch beim Erhitzen des Nioboxyduls im trockenen Cl. Weisse, kryst., seidenglänzende Masse, welche sich gegen  $400^\circ$  ohne zu schmelzen verflüchtigt. D. bei  $440^\circ$  7,87, bei  $860^\circ$  7,89. An der Luft unter Entwicklung von HCl und Bildung von kryst. Niobsäure zersetzbar.  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt es unter starkem Erhitzen und Bildung von amorpher Säure. In HCl unlösl., lösl. in absolutem Alk. und kalter Kalilauge, in Lsg. von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  beim Kochen.

### Niob und Brom.

**Niobbromid**  $\text{NbBr}_5$ ; MG. 492,2; 100 Thle. enthalten 80,9 Br, 19,1 Nb. Wird aus einem vorher im  $\text{CO}_2$ -Strome geglühten Gemenge von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und Kohle durch Ueberleiten von Br-haltiger  $\text{CO}_2$  als purpur-

rothe Masse erhalten. Die Farbe ist bei gelindem Erwärmen im Br-Dampf beständig, bei stärkerer Hitze aber wird es gelb. Ist flüchtig (H. Rose, P. A. 104. 442).

**Nioboxybromid**  $\text{NbOBr}_3$  entsteht durch Glühen eines Gemenges von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mit etwa 2 Thln. Kohle, zuerst im  $\text{CO}_2$ -Strom, dann in reinem Br-Dampf; gelblich, sehr voluminös, lässt sich, ohne zu schmelzen, im Br-Dampf sublimiren. In einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre sublimirt, verwandelt es sich in  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt es in  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und  $\text{HBr}$ .

## Niob und Fluor.

**Niobfluorid**  $\text{NbF}_5$ ; MG. 189; 100 Thle. enthalten 49,6 Nb, 50,4 Fl. Bildet sich beim Auflösen von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  in HFl. Die Lsg. kryst. nicht, beim Verdampfen zur Trockne resultirt unter Entweichen dicker, weisser Dämpfe  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Mit Fl-Metallen entstehen bei Gegenwart von viel HFl Doppelfluoride, bei Gegenwart von wenig HFl Verbindungen von Fluoriden und Nioboxyfluorid. Saure Doppelsalze erhält man durch Auflösen von kohlensauren Salzen und von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  in konz. HFl (Santesson, Bl. [2] 24. 53).

**Nioboxyfluorid**  $\text{NbOFl}_3$  wird durch Schmelzen eines Gemenges von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und Fluorcalcium in einem Strome von  $\text{HCl}$  bei Rothglut erhalten; kleine, auf polarisirtes Licht einwirkende Kryst. (Joly, C. r. 81. 1266).

**2KFl, 3NbO<sub>5</sub>Fl**, weisse, mikroskopisch kleine Kryst. (Krüss und Nilson, B. 1887. 1689).

**Kaliumnioboxyfluorid**  $3\text{KFl}.\text{NbOFl}_3$  erhielt Baker durch Schmelzen von Niobpentoxyd mit überschüssigem saurem KFl in kleinen regulären Kryst.

**Ammoniumnioboxyfluorid**  $3\text{NH}_4\text{Fl}.\text{NbOFl}_3$  bildet Octaëder und Würfeloctaëder (Baker, Am. Soc. 35. 760).

**2KFl, NbOFl<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O**, dünne Blättchen,

**5KFl, 3NbOFl<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O**, monokline Prismen,

**4KFl, 3NbOFl<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O**, rectanguläre Prismen und

**HFl, 3KFl, NbOFl<sub>3</sub>** erhielt Marignac (A. ch. [4] 8. 34).

**Ammoniumniobfluoridoxyfluorid**  $3\text{NH}_4\text{Fl}.\text{NbF}_5.\text{NbOFl}_3$  erhielt Marignac durch Erwärmen von Ammoniumnioboxyfluorid in überschüssiger HFl.

**Niobpentoxydfuorkalium**  $2\text{Nb}_2\text{O}_5.3\text{KFl}.5\text{H}_2\text{O}$  durch Schmelzen von 1 Thl. Pentoxyd mit 3,25 Thln. KFl erhalten.  $\text{Nb}_2\text{O}_5.\text{KFl}.3\text{H}_2\text{O}$  durch Schmelzen von 1 Thl.  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mit 1,3 Thln. KFl erhalten; verliert  $\text{H}_2\text{O}$  über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

## Niob und Schwefel.

**Nioboxysulfür**, Rose's Unterschwefelniob  $\text{Nb}_2\text{OS}_5$ . Durch Erhitzen von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  in einem Strome von  $\text{CS}_2$ -Dampf bis zur Weissglut erhalten. Durch gelindes Erwärmen von Nioboxychlorid im  $\text{H}_2\text{S}$ -Strome. Schwarzes,

auch bronzefarbenes kryst. Pulver, oder aus dem Oxychlorid erhalten eine schwarze Masse, die beim Erhitzen an der Luft mit S-Flamme zu  $\text{SO}_2$  und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  verbrennt.

### Niob und Stickstoff.

**Niobnitrid**, Stickstoffniob durch Erhitzen von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  in trockenem  $\text{NH}_3$  bis zur Weissglut erhalten; tiefschwarzes Pulver, welches beim Reiben im Achatmörser Metallglanz annimmt und beim Glühen an der Luft mit lebhaftem Glanz verbrennt. Durch Erhitzen von Nioboxychlorid in trockenem  $\text{NH}_3$  bis zur Sublimation des gebildeten  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Entwickelt mit  $\text{KOH}$  erh.  $\text{NH}_3$  und wird von den meisten Säuren nicht angegriffen.

**$\text{Nb}_5\text{O}_5\text{N}_5\text{C}$**  (H. Rose, P. A. 111. 427) entsteht durch Erhitzen von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  in Cyangas als tiefschwarzes Pulver.  $3\text{NbC}, 2\text{NbN}$  entsteht beim Erhitzen von Natriumniobat im Graphittiegel auf  $1200^\circ$ ; bronzefarbene Prismen (Deville, C. r. 66. 183), oder grauviolette, lange Nadeln (Joly, Bl. [2] 25. 506). Wahrscheinlich ein Gemisch von Kohlenstoffniob und Stickstoffniob.

### Niob und Kalium.

**Kaliumhexaniobat**  $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} + 16\text{H}_2\text{O}$  wird durch Schmelzen des Pentoxyds mit dem zweifachen Gewicht Pottasche, Lösen in  $\text{H}_2\text{O}$  und Verdunsten im Vakuum erhalten; grosse, glänzende, monokline Kryst., isomorph mit dem entsprechenden Tantalat ( $\infty\text{P}$ ,  $\infty\text{P}\infty$  und  $\text{oP}$ ). Verwittert an der Luft und verliert bei  $100^\circ$   $14,5 \text{ H}_2\text{O}$  ( $12\text{H}_2\text{O} = 14,71$ ). Auf dem Platinblech erh., schmilzt es in seinem Krystallwasser, und wird dann trocken, bei Rothglut gelb. Die wässrige Lsg. gibt beim langsamen Verdampfen  $\text{K}_{16}\text{Nb}_{14}\text{O}_{43} + 32\text{H}_2\text{O}$  (Marignac, A. ch. [4] 8. 20).

**Kaliumniobat**  $\text{K}_6\text{Nb}_4\text{O}_{13} + 13\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Zusatz von überschüssiger Kalilauge zu dem Hexaniobat: schöne, aber rasch verwitternde, rhombische Kryst. von octaëdrischem Habitus.

**$2\text{K}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} + 11\text{H}_2\text{O}$**  wird durch Schmelzen des Pentoxyds mit dem gleichen Mol. Pottasche erhalten.

**$\text{K}_4\text{Nb}_2\text{O}_7 + 11\text{H}_2\text{O}$**  entsteht bei grossem Ueberschusse von Pottasche.

### Niob und Natrium.

**Natriumniobat**  $\text{Na}_{16}\text{Nb}_{14}\text{O}_{43}$  (Rose),  $\text{Na}_{12}\text{Nb}_{10}\text{O}_{31}$  (Blomstrand) entsteht durch Zusammenschmelzen von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  oder Niobsäure mit  $\text{NaOH}$ . Nach dem Ausziehen des überschüssigen  $\text{NaOH}$  durch etwas  $\text{H}_2\text{O}$  löst sich das Salz in warmem  $\text{H}_2\text{O}$ , scheidet sich aber beim Zusammentreffen mit  $\text{NaOH}$  wieder kryst. ab. Man erh. Niobsäure mit  $\text{NaOH}$ , filtr., löst das zurückbleibende Salz in warmem  $\text{H}_2\text{O}$  und dampft

ein. Man schmilzt  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  anhaltend bei hoher T. mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Durch Lösen gleicher Theile Kaliumnioboxyfluorid und  $\text{NaOH}$  in kochendem  $\text{H}_2\text{O}$ . Das Salz kryst. beim Erkalten (Herrmann, J. pr. 111. 243).

Kryst. mit verschiedenen Mengen  $\text{H}_2\text{O}$  und verliert bei  $100^\circ$  den grössten Theil des  $\text{H}_2\text{O}$ ; der Rest wird energisch zurückgehalten. Beim Glühen entsteht saures Salz und  $\text{NaOH}$ . Die Löslichkeit in  $\text{H}_2\text{O}$  wechselt mit dem  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt des Salzes.

**$\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$**  wurde beim Schmelzen von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Ausziehen der Schmelze mit  $\text{H}_2\text{O}$ , Lösen des Rückstandes und langes Stehen der Lsg. erhalten. Lösl. in warmem  $\text{H}_2\text{O}$ , verliert bei  $100^\circ$  22,93  $\text{H}_2\text{O}$  (6 Mol. = 23,59) (H. Rose).

**Natriumkaliumniobat** entsteht durch Versetzen einer wässerigen Lsg. eines niobsauren Kaliumsalzes mit natronhaltigem  $\text{KOH}$ ; weisser, pulveriger Niederschlag, in der alkalischen Flüss. unlösl., wösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Marignac).

**Natriumammoniumniobat**  $(\text{NH}_4)_{10}\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{12} + 30\text{H}_2\text{O}$  entsteht als voluminöser Niederschlag bei Zusatz von überschüssigem Chlorammonium zu wässeriger Lsg. von Natriumniobat (Rammelsberg).

Gadebusch.

## Gold.

Au; AG. 196,64; W. 1 und 3.

Geschichtliches. Seit den ältesten Zeiten bekannt. Vitruv und Plinius beschrieben das Amalgamiren des Au, Basilius Valentinus das Knallgold, Andreas Cassius den Goldpurpur, welchen Kunkel zur Bereitung des Rubinglases verwandte.

Vorkommen. Gediegen in allen Erdtheilen, besonders in Nordamerika, Australien (Wolff, Zeitschr. geol. Gesellsch. 29. 82. Jahrb. Miner. 1877. 856), in Siebenbürgen, Ungarn, am Ural und in Afrika. Gediegenes Au enthält stets 1% bis 40% und mehr Ag, ein Metall mit 36% und mehr Ag ist das „göldische Silber“ (Electrum). Das natürliche Goldsilber kryst. tesselal und zeigt je nach dem Gehalt an beiden Metallen verschiedenes SG. und verschiedene Farbe (Mallet, Phil. Mag. J. 37. 393; Marsh, Sill. Am. J. [2] 33. 190; Northcote, Phil. Mag. [4] 6. 390; Oswald, P. A. 77. 96; Phipson, Ch. N. 24. 99; Pietzsch, Arch. Pharm. [2] 98. 142; Rivot, Ann. Min. [4] 14. 67; G. Rose, P. A. 23. 161; Tersel, C. r. 59. 1047; Teschemacher, Chem. Soc. Qu. J. 2. 193; Thomas, Phil. Mag. [4] 1. 261; Ward Clarke's Researches in Southern Gold Fields. Sydney 1860. 276; Williams, Ch. N. 21. 84; Avdejef, P. A. 53. 153; Boussignault, A. ch. 24. 408; 45. 440; Forbes, Phil. Mag. [4] 29. 129; 30. 142; 34. 340; 37. 321; Fordyie, Phil. Trans. 1776. 523; Genth, Sill. Am. J. [2] 45. 31; Henry a. g. O. [3] 34. 205; Hjortdahl, C. r. 67. 722; Hofmann, A. 70. 255; Hunt, Sill. Am. J. [2] 20. 448; Keil, B. H. Z. 1853. 3; Klaproth, Beitr. 4. 1; Levol, A. ch. 27. 310). Gediegenes Pt ist häufig goldhaltig, ferner kommt Au vor in Verbindung mit Hg als Goldamalgam, mit Te in gediegenem Te, mit Ag und Te als Sylvanit, Calaverit, Petzit und Schrifterz, mit Pb und Te als Nagyagit, mit Pb, Fe, Sb und S als Blättererz, desgleichen mit zersetztem Eisenkies, Kupferkies, Arseneisen und einem Gemenge von 2,5 Thln. Quarz und 1 Thl. Scheelit in einem Mineral der Charity-Grube im Idaho-Territorium (Sill. Am. J. [3] 13. 451; Zeitschr. f. Kryst. 1. 497), als schwarzes Au von Nertschinsk, einem Goldmineral, das mit einer Rinde von Quarz und Braunstein umgeben (H. Frauschold, Jahrb. Min. 1876. 636; 1877. 497). Natürliches Au von Punta Arenas



hatte die Zusammensetzung Au 91,76, Ag 7,47, Cu 0,25,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1,22 (Flight, Phil. Mag. [5] 9146; J. 1880. 349). Ag-haltiges Waschgold von Montgomery County, Virginia, enthält nach S. Porcher (Chem. News 44. 189) Au 65,31, Ag 34,01, Cu 0,14, Fe 0,20, Quarz 0,34 und besitzt das SG. 15,46. Waschgold von Punta Arenas: Au 91,760, Ag 7,466, Cu 0,248,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1,224 (W. Flight, Jahrb. Min. 1881, Ref. 2. 28). Sogen. Goldnuggets auf sekundären Lagerstätten zeigen verschiedene Zusammensetzung, die von Barlarat enthalten 99,25 % Au, von Australien 96 bis 96,6 %, Ganggold von Kalifornien dagegen 87,5 bis 88,5 %, von Siebenbürgen 60 %, von Nevada 33,3 bis 55,4 %. Palladiumgold, Porpezit aus der Capitania Porpez (Brasilien) und von Taguaril bei Subara (Minas Geraes, Brasilien) 91,06 % Au und 8,21 % Pd, SG. 15,73. Seamon (Chem. News 46. 216; J. 1882. 1522). Goldproben von Birma enthielten 87,66 Au, 5,96 Ag, 1,95 Kupferkies, 1,09 Quarz, 0,32 Magnetkies (Romanis, Chem. News 54. 278); Blackgold (Wismuthgold), Maldonit, enthielt 64,21 Au, 34,40 Bi, 1,39  $\text{SiO}_2$ . Viele S-Metalle Pyrite, Bleiglanz, Kupferkies, Rothgültigerz, Antimonglanz, Molybdänglanz, Zinkblenden, Arsenkiese, enthalten meist geringe Mengen Au (Echfeldt, Répert. chim. appl. 3. 447; Techn. J. B. 1861. 88), ebenso findet sich Au fast in allem Bleiglanz, im metallischen Pb, Cu, Sb. Analysen von natürlichem Au s. Williams (Ch. N. 21. 84; J. 1870. 1270); Phipson (Ch. N. 23. 99; J. 1871. 1131); Wibel (B. 1871. 139; J. 1871. 1131). In geringen Mengen kommt Au auch im Sande der Flüsse (Rhein, Rhône, Colorado etc.) vor. Das Meerwasser enthält nach Sonstadt (Chem. News 26. 159) etwas Au.

Darstellung. 1. Aus Erzen oder Goldsand durch Waschen, Einschmelzen mit Flussmitteln, z. B. Borax, Behandeln der angereicherten Erze mit Hg oder Natriumamalgam und Dest. des erhaltenen Goldamalgams. Der Zusatz von Na wirkt der Bildung von fein vertheiltem und somit unwirksamem Hg entgegen (Polyt. J. 177. 476; 181. 119; 183. 34 und 391. Muspratt, 4. Aufl. III. 1759). Johnson, Field und Beemann wenden, um das „Krank- oder Mehligwerden“ des Hg zu verhindern, Zinkamalgam an. — 2. Sollen die Au-haltigen Erze ausser auf Au auch noch z. B. auf Ag und Cu verarbeitet werden, so scheidet man in üblicher Weise erst diese ab und aus den Rückständen dann Au. — 3. Nach Plattner entzieht man Au-haltigen, vorher gerösteten Kiesen das Au durch HCl-freies Chlorwasser, fällt mit  $\text{H}_2\text{S}$ , löst den Niederschlag in Königswasser und fällt nochmals durch Eisenvitriol (Kerl, Metall. Hüttenkd. 4. 369). Aus ähnlichen Hüttenprodukten, denen man durch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Cu und Fe, durch konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Ag entzogen, kann Au auch direkt durch Königswasser gewonnen werden. — 4. Durch Verschmelzen von Au- und Fe-haltigem Quarz oder Sand mit Reduktions- und Flussmitteln und Abscheiden des Au aus dem Rohprodukt durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Kerl's Hdb. d. metall. Hüttenkd. 2. Aufl. 1865. 4. 355; Ulrich, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1859. 213). — 5. Erze, die lediglich auf Au zu verarbeiten sind, werden mit Schwefelkies zusammengeschmolzen, der erhaltene Rohstein wird geröstet und mit kupferkieshaltigen Erzen verschmolzen. Dem gerösteten Kupfersteine entzieht man durch  $\text{HNO}_3$  das Cu, schmilzt den erhaltenen Au- und Ag-haltigen

Schlamm mit Pb zusammen und verarbeitet ihn in bekannter Weise weiter (Freiberger Jahrbuch 1862; J. 1862. 643). — 6. Nach Odling erhält man ein viel Au enthaltendes Ag als Nebenprodukt bei der Verarbeitung von gerösteten Pyriten auf Cu (Monit. scientific. [3] 7. 1209). — 7. Für die Darstellung von Au aus Sb- oder As-haltigen Erzen wird das zerkleinerte Erz in einer Retorte bei Dunkelrothglut der Einwirkung von H ausgesetzt, As sublimirt, H<sub>2</sub>S entweicht. Der Schwefelkupfer haltende Rückstand wird nach dem Zerreiben geröstet und mit 12 % kalter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt. Das Cu fällt man aus dieser Lsg. durch Fe und behandelt zur Entfernung von Antimonchlorid mit konz. HCl. Der nunmehr erhaltene Rückstand wird auf Au mit Hülfe des Amalgamationsverfahrens weiter verarbeitet (Ch. Z. 1880. 667). — 8. Designolle begründet auf die Fähigkeit des Au, in Gegenwart von Fe mit Quecksilberchlorid Goldamalgam zu bilden, einen Prozess der Goldgewinnung aus Sb- und Te-haltigen Erzen (Bl. [2] 35. 471, 534; 36. 121; Ch. de Vaureal, D. 248. 43; B. 1883. 580). — 9. Zur Darstellung von Au aus Nagyagit behandelt man das gepulverte Mineral mit konz. HCl und löst den darin unlösl. Theil in HNO<sub>3</sub>. Alles Au und der grösste Theil des Te ist in der Lsg. enthalten, und wird ersteres durch kryst. Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> gefällt (Stolba, Ch. C. 1882. 746; J. 1882. 1361). — 10. Zur Verarbeitung von Au führendem Kupferstein wird letzterer zerkleinert und in einer Muffel mit NH<sub>4</sub>Cl erh. Hierdurch wird Au in Chlorid übergeführt und kann nun durch Natriumhyposulfit gelöst werden (Mauhès, D. 256. 227 Patent). — 11. Nach Simpson soll man Golderze mit Lsg. von Cyankalium, Ammoniumkarbonat und NaCl behandeln und aus den erhaltenen Auszügen Au fällen (D. 258. 168, Patent). — 12. Cassel benutzt die rasche Löslichkeit des Au durch elektrolitisch entwickeltes Cl bei Gegenwart von gelöschtem Kalk zur Abscheidung aus Erzen (Monit. scientif. [3] 15. 94; D. 257. 286, Patent). — 13. Hollick verwendet bei der Goldgewinnung durch Amalgamation statt Hg eine leicht schmelzende Legirung von Pb, Sn, Zn, Bi und Hg (D. 258. 166, Patent). — 14. Eggleston beschreibt eine Methode der Extraktion von Gold- und Silbererzen mit Natrium- bzw. Calciumhyposulfit (D. 252. 211, 515; 259. 505; J. 1884. 1702, 15). Von der Campbell Mining Company werden die gepulverten und gerösteten Erze mit Pb geschmolzen (D. 252. 211, 515; 253. 505; J. 1884. 1704). — 15. Barker scheidet das Au und Ag mit Hülfe von Elektrizität und Hg ab (D. 251. 32; D.R.P. Nr. 22619; J. 1884. 1717). — 16. Das durch Rösten von S, As und Sb befreite Erz wird mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Chlorkalk behandelt. Die erhaltene Goldlauge wird in der üblichen Weise weiterverarbeitet (Newberg-Vautin, B. H. Z. 1888. 69). — 17. Beim Behandeln der Golderze nach dem Amalgamationsverfahren bleibt die Extraktion des Au unter Umständen unvollständig. Molloy beseitigt diesen Uebelstand durch Anwendung des elektrischen Stromes (B. H. Z. 1880. 70). — 18. Atkins scheidet Au aus den Erzen direkt durch Elektrolyse ab (D.P. 45774). — 19. Die Cassel Gold Extracting Company behandelt Golderze mit einer Cyan enthaltenden Lsg. (D.P. 47358). Nach den beschriebenen Methoden erhält man Legirungen von Au und Ag, die entweder eine direkte Weiterverarbeitung auf reines Au ermöglichen oder durch oxydirendes Schmelzen mit oder ohne KNO<sub>3</sub> von Cu, Pb, Bi, Sb, As und anderen Verunreinigungen zu befreien sind.

Die Abscheidung des reinen Au erfolgt auf trockenem, häufiger auf nassem Wege.

*Goldscheidung auf trockenem Wege.* 1. Durch Cl. Affinirung durch Cl. Goldsilber wird unter Zusatz von Borax in mit letzterem glasierten Tiegeln geschmolzen und durch den Deckel feuchtes Cl in die Schmelze eingeleitet, Ag geht hierbei in AgCl über, welches schmilzt und vom Au abgegossen werden kann (Müller, Chem. Soc. J. [2] 6. 506; J. 1868. 907; Ch. N. 21. 229, 241; J. 1870. 1071; B. H. Z. 31. 8; E. Dumas, Bull. Soc. d'Encour. [2] 19. 443; Leibius, Ch. N. 27. 121; Polyt. Centr. 27. 446). — 2. Cämentation. Die granulirte oder zu Blech ausgewalzte Legirung erh. man mit einem Gemenge von 4 Thln. Ziegelmehl, 1 Thl. NaCl und 1 Thl. geglühtem  $\text{FeSO}_4$  zur dunklen Rothglut. Das hierbei sich entwickelnde Cl vereinigt sich mit dem Ag zu AgCl resp. zu Chlorsilbernatrium, das von dem Ziegelmehl aufgesogen wird. Au bleibt hierbei ungeschmolzen zurück (Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1003). — 3. Guss mit Schwefel. Durch Schmelzen der granulirten Legirung mit S wird das Ag in  $\text{Ag}_2\text{S}$  umgewandelt, welches schmilzt und das fein vertheilte Au einschliesst. Fügt man nun PbO zu, so erfolgt die Reduktion eines Theils des  $\text{Ag}_2\text{S}$  zu Ag, das sich dann mit dem Au als goldreichere Legirung ansammelt. Diese Legirung wird mit  $\text{HNO}_3$  (Scheidung durch die „Quart“ s. u.) behandelt (Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1003). — 4. Guss mit Schwefelantimon. Fügt man zu der in einem Graphittiegel geschmolzenen Legirung unter Umrühren 2 Thle. Schwefelantimon, welchem, wenn der Ag-Gehalt mehr als ein Drittel beträgt, eine angemessene Menge S zugesetzt wird, so vereinigt sich Au mit Sb, welche Legirung durch Glühen an der Luft oder Schmelzen mit  $\text{KNO}_3$  von Sb befreit wird (Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1003). — 5. Aus Goldbädern kann das Metall durch Eindampfen der Flüss., Trocknen, Behandeln mit PbO und Abtreiben der Legirung von Au und Pb erhalten werden (Allen, A. 1. 178). — 6. Mit Vortheil wird auch Cd zur Scheidung des Au verwandt, das unter einer Decke von Cyankalium mit der Goldlegirung zusammengeschmolzen wird. Nach dem Schmelzen wird das KCN in  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und die Legirung mit  $\text{HNO}_3$  vom SG. 1,2 behandelt (Balling, Ch. C. 1880. 41; Z. f. a. Ch. 1880. 200). — 7. Um Cu-reiche Ag-Legierungen, die gleichzeitig viel Au enthalten, zu scheiden, ist von Rössler ein älteres Verfahren weiter ausgebildet worden. Die Legierungen werden mit soviel S geschmolzen, dass Cu und Ag vollständig in die S-Metalle übergeführt werden. Beim Aufblasen von Luft auf die geschmolzenen Schwefelmetalle entweicht  $\text{SO}_2$  und das geschmolzene Ag und Au sinken zu Boden (D. 244. 222; Ch. C. 1882. 543; J. 1882. 1385). — 8. Aus cyanhaltigen Rückständen gewinnt man Au durch Erhitzen der eingedampften Masse mit PbO zur Rothglut und Behandeln der Pb-Au-Legirung mit  $\text{HNO}_3$  oder durch Kochen mit Zinnoxidulnatron. Das Zinngold wird in üblicher Weise weiter behandelt (Ch. Z. 1880. 667).

*Goldscheidung auf nassem Wege.* 1. Mit  $\text{HNO}_3$  (Scheidung durch die Quart). Die granulirte Legirung, die auf 3 Thle. Ag ca. 1 bis 1,75 Thle. Au enthalten soll, wird zuerst mit kalter verd., dann kochender Cl-freier

$\text{HNO}_3$  vom SG. 1,32 behandelt. Das gebildete  $\text{AgNO}_3$  wird durch Auslaugen mit heissem  $\text{H}_2\text{O}$  entfernt und das zurückgebliebene Au unter einer Decke von Borax und  $\text{KNO}_3$  geschmolzen; Ag-freies Au wird auf diese Weise aber nicht erhalten (Pettenkofer, D. 104. 129). — 2. Mit Königswasser. Ag-armes Au wird durch wiederholtes Behandeln hiermit in eine Lsg. von Goldchlorid und sich abscheidendem  $\text{AgCl}$  umgewandelt. Aus der Goldchloridlsg. wird das Au nach Abdampfen der  $\text{HNO}_3$  durch  $\text{FeSO}_4$  als braunes Pulver gefällt (Gmelin-Kraut, Lehrb. III. 1004). — 3. Mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die Legirung wird so lange mit einer  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vom SG. 1,848 erw., als sich noch  $\text{SO}_2$  entwickelt. Durch Abgiessen der Lsg. und Auskochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  werden Ag und event. Cu entfernt. Das als Pulver zurückbleibende Au muss nochmals wiederholt mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  behandelt und von den letzten Resten von Ag durch Schmelzen mit Natriumhydrosulfat befreit werden. Um auch etwa vorhandenes Pt zu entfernen, wird mit  $\text{KNO}_3$  geschmolzen (Pettenkofer, D. 104. 118; 111. 357; J. 1847. 1027; 1849. 635; Sobolewsky, A. 24. 94; Jordan, J. pr. 9. 49; Kerl's Handb. der met. Hüttenkd. 1865. 4. 387). Das auf diese Weise erhaltene Au enthält nach Rössler stets ca. 0,002 % Ag und Spuren von Pt und Pd, die durch Lösen in Königswasser, Fällern mit Eisenchlorür, Auswaschen, Trocknen und Schmelzen mit Borax und  $\text{KNO}_3$  entfernt werden können (A. 180. 240). — 4. Nach Levöl fällt man die Goldlsg. nicht mit Fe-Salz, sondern durch mit  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  verd. Antimontrichlorid (D. 41. 232). Brescius fällt mit Oxalsäure (D. 41. 232). Weisskopf (D. 210. 69) entfernt zunächst durch Abdampfen die überschüssige Säure, verd. stark und fügt bei Abschluss von Licht eine verd. Lsg. von  $\text{NaOH}$ , Alk., und Aldehyd zu. Um das Au als Schwamm zu erhalten, fällt man nach dem Sättigen eine ca. 10%ige Au-Lsg. mit gepulverter kryst. Oxalsäure (Prat. D. 196. 583). — 5. Elektrolytisch trennt man Au von den übrigen Metallen, indem man ca. 8 mm dicke Platten der Legirung in eine verd. Lsg. von Kupfernitrat stellt und zum Pole eines ziemlich schwachen Stromes macht. Der — Pol, 15 cm vom + Pol entfernt, besteht aus Cu-Platten, auf denen sich Cu und Ag absetzen, Zn, Fe, Pb, Ni, Mn, deren Salze eine Bildungswärme von 30 cal. besitzen, gehen in Lsg., während am + Pol sich ein 6 bis 7% Ag enthaltendes Au abscheidet. — 6. Behandelt man Golderze oder Au-haltige Legirung mit Cyankalium oder einer alkalischen Cyanverbindung, so werden Ag und Au in die Cyanide übergeführt, aus welchen sie durch Behandlung der Doppelcyanide mit Zinkgranalien erhalten werden können (The Cassel Gold Extracting Company, Glasgow D.P. 47358. 21. XII./87 Kl. 40. Andere Scheidungsmethoden s. Péligot, Repert. chim. appl. 3. 113; J. 1861. 891; Bolley, Sch. Gewb. 1853. 8; J. 1853. 727; Hüber, D. 168. 384; J. 1863. 72; Wysocky, Oest. Z. f. Berg- und Hüttenw. 1857 Nr. 26; J. 1857. 613; Böttger, J. pr. 36. 317; Redtel l. c. 38. 169; Dubois, A. min. [5] 6. 518; J. 1855. 847; Warrington, Chem. Soc. Qu. J. 13. 31; J. 1860. 683; Mascazzini, Repert. chim. appl. 2. 147; 3. 46; J. 1860. 683).

*Technik der Goldgewinnung.* Die technische Goldgewinnung schliesst sich an die oben beschriebenen allgemeinen Darstellungsmethoden *eng an*, sie *variirt* natürlich sowohl nach der Beschaffenheit und Art des

Vorkommens der Erze, als auch nach den lokalen Verhältnissen, d. h. nach den gerade zur Verfügung stehenden, zum Maschinenbetrieb geeigneten Naturkräften.

Waschprozess, das am häufigsten für Au-haltigen Sand oder für verwittertes, Au führendes Gestein angewandte Verfahren. Die dabei möglichen Verluste, die von der zu verarbeitenden Masse, sowie von der Form des Au, ob Blättchen oder Körner, abhängen, können recht bedeutend werden und über 50 % betragen; die gleichzeitige Anwendung von Na-haltigem Hg vermindert diese Verluste sehr wesentlich. Das Waschen wird in geeigneten Gefässen vorgenommen, man benutzte ursprünglich ein einfache flache Schüssel aus Zinn oder Holz, füllte sie mit Au-haltiger Erde und schwenkte sie unter  $H_2O$ , bis die erdigen Bestandtheile entfernt waren. Eine Verbesserung war die „Wiege“ mit einem Boden aus grobem Tuch, auf dem die Erze lagerten, das Ganze war auf Rollen gesetzt; man liess nun von oben einen Wasserstrahl auf das Tuch fallen, während man gleichzeitig die Wiege hin und her bewegte. Dieser Apparat wurde aber bald von dem Longtom, einem langen Kasten mit starkem Gefäll, dann durch die Schleuse und endlich durch den noch jetzt üblichen hydraulischen Abbau verdrängt. Bei letzterem lässt man einen unter sehr hohem Druck stehenden Wasserstrahl auf die Erze wirken. Der aufgeweichte Lehm und Sand wird durch Gräben, unterirdische Kanäle und sehr tiefe und lange Schleusen geleitet; in denen sich das Au absetzt (Percy, „Metallurgie des Silbers und Goldes“ 1881).

Gewinnung des Berggoldes ist wieder nach der Beschaffenheit der Erze, ob gediegen, in Quarz oder mit anderen Metallen vererzt, ganz verschieden. Im Allgemeinen kann man zwei Hauptabtheilungen bei der Gewinnung unterscheiden:

a) Zerkleinerung und Amalgamation wird zusammen vorgenommen. Die Erze werden in steinernen Trögen mittelst Pistills zerkleinert und mit  $H_2O$  und Hg zusammengerieben, oder man bringt sie in geeigneten Kollermühlen mit Hg zusammen. Der Verlust an Hg ist dabei sehr bedeutend.

b) Zerkleinerung und Amalgamation werden getrennt vorgenommen. Das vorher in Pochwerken etc. zerkleinerte Erz wird in Goldmühlen mit Hg in Berührung gebracht.

Das erhaltene Goldamalgam wird durch Leder gepresst, gegläht und das entweichende Hg wieder kondensirt. Der Prozess wird in Glockenapparaten oder Retortenöfen vorgenommen.

Gewinnung von Au aus goldhaltigen, geschwefelten Erzen.

a) Amalgamation. Die Erze werden in Fortschaufelungsöfen oder im Brückner'schen Rotirofen geröstet und in üblicher Weise amalgamirt.

b) Schmelzprozess wird der hohen Kosten wegen in der Regel nicht für eigentliche Golderze, sondern nur bei Au-haltigen Pb-, Cu-, Ag-Erzen und Schwefelkiesen angewandt. Als Extraktionsmittel dient Pb, das im Erz schon vorhanden oder zugefügt wird; Schwefelkiese werden vorher abgeröstet. Die Entgoldung wird mit flüssigem Pb auf

kesselförmigen Herden oder mit festen Pb-Erzen in Schächtföhen vorgenommen (Eintränkarbeit). Die erhaltene Pb-Legirung wird schliesslich im Flammenofen abgetrieben. Sehr Au-armes Pb wird nach Parke mit Zn entgoldet. Cu-haltige Erze werden in üblicher Weise auf Schwarzkupfer verarbeitet, das durch Behandeln mit  $H_2SO_4$  in Lsg. gebracht wird; die Lsg. fliesst durch lange Gerinne, in denen  $CuSO_4$  Au-Theilchen einschliessend auskryst.

Plattner's Chlorationsprozess. Die Erze werden vollständig abgeröstet und mit Cl behandelt. Die Oxyde bleiben unangegriffen, während Au in Chlorgold umgewandelt und durch Auslaugen mit  $H_2O$  gewonnen werden kann (Percy, „Metallurgie des Silbers und Goldes“ 1881; Stölzel, „Metallgewinnung“ 1886; vgl. Cragg, D. P. 51117).

Eigenschaften. Reines Au ist metallglänzend, sehr politurfähig und sattgelb, in feiner Vertheilung braun und glanzlos, in sehr dünnen Blättchen bald mit blauer, bald mit grüner Farbe durchscheinend (Stein, J. pr. [2] 6. 172). Nach Ehrenberg (P. A. 24. 40) tritt die Durchsichtigkeit erst ein, wenn die Dicke der Goldplatte 0,00436 mm beträgt. Kryst. in Formen des tesseralen Systems. Die meist kleinen Kryst. zeigen die mannigfaltigsten Kombinationen, oft durch Ausdehnung einzelner Flächen zu draht-, moos-, haar- oder blechförmigen Gebilden verzerrt; beobachtet wurden  $O$ ,  $\infty O\infty$ ,  $3O_3$ ,  $2O_2$ ,  $\infty O_2$ ,  $3O^{2/3}$  (G. Rose, P. A. 23. 196; Naumann l. c. 24. 384; Chester, Sill. Am. J. [3] 16. 29), nadelförmige, hexaëdrische, Durchwachsungszwillinge von Vöröspatak, nach einer Kante zwischen  $\infty O\infty$  und  $O$  linear gestreckt (G. v. Rath, Jahrb. Min. 1876. 876). Liversidge (Ch. N. 35. 68) erhielt beim Rösten Au-haltigen Misspickels nach Vertreibung des As und S das Au in rundlichen, pilzförmigen Auswüchsen, die unter dem Mikroskope aus kapillaren, spiralförmigen Drähtchen zusammengesetzt erschienen. Octaëdrische Kryst. im Au von Sysertsk im Ural (Helmacker, Min. Mitth. 1877. 1; Z. f. Kryst. 1. 511; J. Min. 1877. 643); Lewis mass an Kryst.  $\infty O_4$  und  $8O_8$  (Phil. Mag. [5] 3. 456; Z. f. Kryst. 1. 67). Unterwirft man eine Lsg. von Goldchlorid und  $NH_4Cl$  in einer flachen Schüssel der Elektrolyse, so scheidet sich Au in federförmigen oder farnkrautartigen Krystallgebilden aus (Lindbom, Bl. [2] 29. 416; J. 1878. 332).

Gewalztes Au ist nicht krystallinisch, wird es aber beim Erhitzen auf Rothglut (Demarçay, C. r. 95. 183). Aus konz. Lsg. durch  $FeSO_4$  gefälltes Au bildet kleine Würfel, das durch Oxalsäure gefällte eine zusammenhängende, aus Octaëdern oder grösseren sechs- und dreiseitigen Tafeln bestehende Haut (Rose, P. A. 73. 8). Amylalkohol fällt aus heisser Lsg. kleine glänzende Octaëder. Erh. man ein etwa 5% Au enthaltendes Amalgam acht Tage lang auf  $80^\circ$  und trägt schliesslich den Rückstand in heisse  $HNO_3$  von 1.35. so erhält man Krystallaggregate von 6 mm Länge (Krafft, D. 168. 282; J. 1863. 288).

Au ist schweisssbar, besitzt geringe Elastizität, daher wenig Klang; dem Ag steht es an Härte nach, übertrifft aber das Sn. An Dehnbarkeit stehen ihm alle Metalle nach, es lässt sich zu Platten von 0,0001 mm Dicke strecken und in Draht, von welchem 2000 m 1 g wiegen, ausziehen. Sehr kleine Mengen von Pb, Sb, Bi vermindern die Dehnbarkeit; As, Zn, Ni, Sn, Pt, Cu und Ag thun dies in abneh-

mendem Maasse in der angegebenen Reihenfolge (Chandler, Roberts Scientif. Am. 1871. 240), ein geringer Gehalt von Si (0,00015) macht Au so weich, dass ein dünner Streifen sich durch sein eigenes Gewicht zu biegen vermag. Unter allen Metallen verbindet sich Au am leichtesten mit Hg zu Amalgam; sehr geringe Mengen fremder Metalle modifiziren die Farbe des Au. Festigkeit für 1 qmm bei gegossenem Metall 7,5, bei Drähten 20,3 bis 33,2, bei ausgeglühten Drähten 17,1 bis 18,8 kg. SG. des gegossenen Metalls 19,30 bis 19,33, T. 17,5°, des gehämmerten 19,33 bis 19,34, T. 17,5° (G. Rose, P. A. 73. 1; 75. 403).

Au schmilzt bei 1200° (Pouillet), 1250° (Wegele, B. 1879. 441), 1100° (Pictet, C. r. 1879. 88), 1035° (Violle, C. r. 1879. 88) unter starker Ausdehnung, leuchtet im geschmolzenen Zustand mit meergrüner Farbe und zieht sich beim Erstarren stärker zusammen, als andere Metalle, ist daher zu Gusswaaren nicht geeignet (Becquerel, 57. 885; J. 1863. 25; Riemsdyk, Ch. N. 20. 32; J. 1869. 993). In den höchsten Hitzegraden ist es flüchtig; eine Ag-Platte wird, über durch einen Brennspeigel stark erhitztes Au gehalten, vergoldet (Homburg). Beim Schmelzen von Au-haltigem Pt verflüchtigt sich Au und lässt sich durch Verdichten der Dämpfe sammeln (Deville und Debray, A. ch. [3] 56. 429; J. 1859. 230; Elsner, J. p. 99. 257; Napier, Chem. Soc. A. J. 10. 229; 11. 168; J. 1859. 230). Au leitet die Elektrizität ebenso gut wie Cu, weniger gut als Ag. Leitungsfähigkeit von hartem Au = 43,84, weichem = 44,62 bei 0° (Matthiessen und v. Rose); P. A. 115. 353; Proc. Roy. Soc. 11. 516; Phil. Trans. 152. 1; A. ch. (3) 66. 504. Nach Bénéoit (C. r. 76. 342. Études expérimentales sur la résistance electr., Paris 1873) = 44,06. Beim Erwärmen von 0° bis 100° dehnt sich Au um 0,001466 seiner Länge aus. Linearer Ausdehnungskoeffizient 0,00001443 (Fizeau). Spez. Wärme 0,03244 (Regnault) = 0,0316 (C. r. 89. 702). Ueber Bildungswärme und Umwandlungswärme der Au-Salze vergl. Thomson (J. pr. [2] 13. 348 bis 369). Leitungsfähigkeit für Wärme halb so gross wie die des Ag (532:1000, Wiedemann). In dem Funkenspectrum von chemisch reinem Au ermittelte Krüss (A. 238. 30 bis 77, 241 bis 275; J. 1887. 603) als hellste Linien:  $\lambda = 627,5; 595,8; 583,8; 564,8; 506,0; 479,2; 448,9$  (Hartley, Trans. Dubl. soc. [2] 1. 1882; Lecoq de Boisbaudran). Au absorbirt bei T., die unter seinem S. liegen,  $\text{PH}_3$ , den es beim Erkalten unter Spratzen wieder abgibt (Hautefeuille und Perrey, C. r. 98. 1378; J. 1884. 1719). Graham berechnete die Absorption von H, CO,  $\text{CO}_2$  (A. Suppl. 5. 1). Eine dünne Goldschicht absorbirt das ganze Spectrum schwach (Ch. N. 47. 121; London. R. Soc. Proc. 35. 71). Au hält sich an der Luft unverändert, es widersteht Säuren und schmelzenden Alkalien, wird aber von ihnen nicht unbedeutend angegriffen, wenn gleichzeitig ein elektrischer Strom in Anwendung gebracht wird (Schiel, A. 159. 489).  $\text{H}_2\text{S}$  zeigt keine Einwirkung. In Königswasser und allen Cl entwickelnden Flüss. lösl.; Br verhält sich dem Cl analog. Auch lösl. in ätherischen Lsgn. von Mangansuperchlorid, in Bleisuperchlorid, in den Sesquichloriden und -bromiden des Mn, Ni und Co, in HJ bei Gegenwart von Ae. Heisse konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit etwas  $\text{HNO}_3$  löst Au, aus welcher Lsg.  $\text{H}_2\text{O}$  metallisches Au fällt. Durch Schmelzen mit Borax wird Au blassgelb, durch  $\text{KNO}_3$  hochroth. S verbindet sich nicht mit Au, weder in der Kälte noch beim Erh.; beim Schmelzen

mit höheren Sulfiden der Alkalimetalle bildet sich leicht Goldsulfid. AG. 196,64 (Krüss, B. 21. 126); 196,2 (Meyer und Seubert); 196,7 (Berzelius, Schw. 7. 44); 196,10 (Levol, A. ch. [3] 30. 355; J. 1850. 335); 196,155 (Clarke, Phil. Mag. [5] 12. 101 bis 112; Am. J. 3. 263); 196,852 (Thorpe und Laurie, Ch. Soc. Ind. 1887. 565, 866); 196,762 (Mallet, Ch. N. 59. 243, 61, 70; Am. Chem. 7. 12, 73 bis 99, 182 bis 212).

Au tritt in seinen Verbindungen einwerthig ( $\text{AuX}$ ), Oxydul- oder Auro-Verbindungen, dreiwertig ( $\text{AuX}_3$ ), Oxyd- oder Auri-Verbindungen und fünfwerthig z. B. in  $\text{AuCl}_3\text{HCl}$  auf. Die letzteren besitzen den typischen Charakter der dreiwertigen Verbindungen, was sich in der Acidität der Hydroxyde geltend macht. Die Gruppe  $\text{AuO}$  wird Auryl genannt (Schottländer, A. 217. 363).

**Verwendung.** Das Au findet in der Kunst zur Anfertigung von Schmucksachen etc., zum Vergolden, zu wissenschaftlichen Zwecken, sowie besonders zu Münzzwecken die mannigfaltigste Anwendung. Seiner physikalischen Eigenschaften wegen wird es jedoch niemals in reinem Zustande verwendet, sondern stets mit weniger edlen oder unedlen Metallen legirt.

Die grosse Widerstandsfähigkeit des Au, sein Glanz und seine Farbe machen seine Verwendung in vielen Fällen wünschenswerth, wo die Herstellung der betreffenden Gegenstände aus reinem Metall der Kosten wegen nicht möglich erscheint. Man überzieht daher andere Metalle, Holz, Glas etc. im Wege des Vergoldens oder Plattirens mit einer mehr oder minder starken Schicht von Au. Man unterscheidet:

1. Die kalte Vergoldung. Die betreffenden Gegenstände werden mit Goldpulver, einer Lsg. von  $\text{NaCl}$  und Essigsäure abgerieben und später polirt.

2. Feuervergoldung. Die Gegenstände überzieht man nach gründlichem Reinigen mit Goldamalgam und entfernt das Hg durch langsames, nicht zu starkes Erhitzen.

3. Nasse Vergoldung. Man taucht die zu vergoldenden Metalle in eine siedende Lsg. von 5 g Goldchlorid und 150 g  $\text{KHCO}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$ .

4. Goldplattiren. Um Bleche von Ag und Cu mit einer dickeren Schicht von Au zu überziehen, bringt man Goldblech auf dieselben, erh. sie und lässt sie dann durch Walzen hindurchgehen.

6. Bei der galvanischen Vergoldung findet meistens eine Lsg. von Kaliumgoldcyanid Verwendung. Zur Vergoldung von Glas übergiesst man dasselbe mit einer Lsg. von Natriumgoldchlorid,  $\text{NaOH}$ , Alk. und Ae.; beim Erwärmen auf  $80^\circ$  scheidet die Flüss. ein Goldhäutchen ab (Liebig, A. 98. 137).

## Gold und Sauerstoff.

### Goldoxydul.

Goldmonoxyd, Aurooxyd.

$\text{Au}_2\text{O}$ ; MG. 409,24; 100 Thle. enthalten 96,10 Au und 3,90 O.

**Darstellung.** Durch Behandeln von Goldchlorür mit kalter, verd. Kalilauge (Berzelius), durch Kochen von Goldchloridlsg. mit Kalium-



acetat, -tartrat oder -citrat und überschüssigem KOH (Figuier, A. ch. [3] 11. 336). Durch Erhitzen des Hydrats auf  $200^{\circ}$  (Krüss, B. 1886. 2541; A. 237. 274 bis 307; J. 1886. 482). Ueber lösl.  $\text{Au}_2\text{O}$  vergl. Krüss (A. 237. 283).

Eigenschaften. Braunviolett, zerfällt mit HCl in Au und Chlorid.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{CH}_3\text{COOH}$  sind ohne Einwirkung, HJ liefert Gelbfärbung und schliesslich AuJ, HBr verhält sich ähnlich.  $\text{NH}_3$  liefert eine violette, explosive Verbindung. Zersetzung erfolgt bei  $250^{\circ}$  (Berzelius, K. Vetensk. Akad. Handlgr. 1813. 185; Schw. 7. 43; 34. 81; A. ch. 18. 146; Figuier, C. r. 18. 813; A. ch. [3] 11. 336; Krüss, Ber. 19. 2541; A. 237. 274 bis 307; J. 1886. 482).

**Goldhydroxydul**, Goldoxydulhydrat, Goldmonoxydhydrat  $\text{Au}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$  (?). Darstellung. Durch Versetzen einer mit überschüssigem Au bereiteten Lsg. von Au in Königswasser mit  $\text{KHCO}_3$  und Erwärmen (Prat, J. 1870. 378); durch Zersetzen des Goldmonoxydsulfates mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Trocknen bei  $100^{\circ}$  (Schottländer, A. 217. 312; J. 1883. 425); durch Reduktion der Golddoppelbromide mit  $\text{SO}_2$  in eiskalter Lsg. (Krüss, A. 237. 274 bis 307; J. 1886. 482); durch Behandeln von Goldchloridlsg. mit Merkuronitrat (Figuier, A. ch. [3] 11. 336).

Eigenschaften. In feuchtem Zustande dunkelviolett, frisch gefällt in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  mit indigblauer Farbe lösl., bei  $200^{\circ}$  verliert es sein Hydratwasser, während O erst bei höherer T. entweicht, bei  $250^{\circ}$  erfolgt Zersetzung. Absorptionsspectrum, Vogel (Spectralanalyse I, 489).

Anwendung. Zum Vergolden von Porzellan, zur Darstellung eines Fixirsalzes in der Photographie.

### Goldoxyduloxyd.

Golddioxyd, Auriaurooxyd.

$\text{Au}_2\text{O}_2$ ; MG. 425,20; 100 Thle. enthalten 92,49 Au und 7,51 O.

Darstellung. Beim langsamen Erhitzen von Goldhydroxyd auf  $160^{\circ}$  (Krüss l. c.), durch Behandeln von Au mit ungenügenden Mengen von Königswasser, Versetzen bis zum Verschwinden des Niederschlages mit  $\text{KHCO}_3$ , Erwärmen der Flüss. und Trocknen des Hydrates an der Luft (Prat, C. r. 70. 842; J. 1870. 379).

Eigenschaften. Dunkelockergelbes Pulver, sehr hygroskopisch (Krüss), löst sich in HCl mit grüner Farbe, liefert mit verd. Flusssäure einen unlösl. Körper (Gmelin-Kraut, 6. Aufl. III. 1008). Die Existenz eines purpurnen Goldoxydes konnte von Krüss nicht bestätigt werden.

**Goldoxyd.****Goldtrioxyd, Aurioxyd.**

$\text{Au}_2\text{O}_3$ ; MG. 441,16; 100 Thle. enthalten 89,15 Au und 10,85 O.

Aus dem Hydrat durch Trocknen bei  $100^\circ$  (Wittstein, Pharm. Viertelj. 15. 21; J. 1866. 264; Krüss l. c.); schwarzbraun, liefert bei Erhitzen über  $250^\circ$  metallisches Au (Morveau, A. ch. 69. 261; Creuzburg, J. pr. 10. 380; Proust, Scher. J. 10. 95; Desmarest, J. pharm. 27. 219; Buisson, ib. 16. 629; Buchner, Rep. Pharm. 29. 1).

**Goldhydroxyd.**

$\text{Au}(\text{OH})_3$ ; MG. 247,52; 100 Thle. enthalten 79,44 Au, 9,68 O, 10,88  $\text{H}_2\text{O}$ .

Darstellung. Bei der Elektrolyse und Anwendung einer Gold-elektrode (Rundspaden, Dissert. Göttingen 1869. 42; J. 1869. 151). Durch Sättigen von wässrigem  $\text{AuCl}_3$  mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Kochen und Neutralhalten der Flüss. (Figuier l. c.); durch Fälln einer gleichen, kochenden Goldlsg. mit Barytwasser und Entziehen des Baryts aus dem Goldoxydbaryt mit  $\text{HNO}_3$  (Dumas, A. ch. 44. 179; Figuier, J. Ph. [3] 12. 401; J. 1847/48. 451; A. 64. 295); durch Vermischen der gleichen Lsg. mit überschüssigem  $\text{MgO}$  oder  $\text{ZnO}$ , Reinigung durch  $\text{HNO}_3$  (Pelletier, A. ch. 15. 5 und 113; Schw. 31. 305; N. Fr. 5. 2, 168); durch Versetzen der gleichen Lsg. mit  $\text{KOH}$  bis zum Lösen des Niederschlages, Zusatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im geringen Ueberschuss und Auswaschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Frémy, A. ch. [3] 31. 480; J. 1850. 333); durch Behandeln der Chloridlsg. mit  $\text{NaOH}$ , Versetzen der dunkelbraunen Lsg. mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Erwärmen (Thomsen, J. pr. [2] 13. 347). Durch Zersetzen von 1 Thl. Auroaurichlorid mit 50 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ , Erhitzen der erhaltenen Lsg. zum Sieden und Eintragen von  $\text{MgO}$ , bis die rothe Farbe verschwunden ist (Krüss, B. 19. 2541; A. 237. 274 bis 307; J. 1886. 482). Eine von  $\text{KCl}$  freie Verbindung erhält man durch Eintragen eines Gemenges von Au und  $\text{MnO}_2$  in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von 95% bei 240 bis  $250^\circ$ . Man lässt erkalten und giesst in kaltes  $\text{H}_2\text{O}$ ; durch Lösen von Goldnitrat in starker  $\text{HNO}_3$  und Eingiessen der klaren Lsg. in 50 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  (Schottländer, A. ch. 217. 312; J. 1883. 425). Rundspaden (J. 1869. 151) beschreibt elektrolytische Darstellung. Ueber explosives Goldoxyd (Hampe, Ch. Ztg. XIV [1891] 1777 bis 1780).

Eigenschaften. Frisch gefällt, hellgelb bis ockerbraun, je nach der Darstellungsweise mit 8 bis 10 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet mit  $3\text{H}_2\text{O}$  (Wittstein, Z. 1866. 59). In  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., lösl. in  $\text{HNO}_3$ , zersetzt sich durch das Licht. Bei  $100^\circ$  wird es theilweise reduzirt, bei  $250^\circ$  zerfällt es in Au und O, durch H wird es bei schwachem Erwärmen reduzirt, ebenso durch kochenden Alk., bei Digestion mit alkoholischem  $\text{KOH}$  wird Au in zarten, glänzenden Schuppen erhalten (Krüss, A. 287. 274 bis 307; J. 1886. 382). Dient in der Photographie, in  $\text{KCN}$  gelöst zum galvanischen Vergolden, zum Färben des Kautschuks, zur Darstellung von Au-Salzen.

**Goldsäure.** Goldhydroxyd verhält sich Basen gegenüber wie eine Säure und bildet die Aurate. Es löst sich in schwacher überschüssiger Kalilauge, auch in heisser wässriger Lsg. von KCl und NaCl, wobei sich Aurate, Doppelsalze von Goldchlorid und Kalium- resp. Natriumhydroxyd bilden. Die Aurate der Alkalimetalle sind in  $H_2O$  lösl. Die übrigen Salze sind unlösl., sie werden aus den Alkalisalzen durch die entsprechenden Salze gefällt, lösen sich aber meist im Ueberschuss des Fällungsmittels. Die Aurate von Ba, Ca, Mg entstehen auch beim Behandeln von Goldchloridlsg. mit BaO, CaO, MgO. Nach Figuier (A. ch. [2] 44. 167) bildet sich beim Kochen von Goldoxydkali mit wässrigem Alkali  $Au_2O_3$ , welches abgeschieden wird, und Goldpentoxyd (Uebergoldsäure)  $Au_2O_5$  (?), welche als Alkalisalz in Lsg. bleibt (Berzelius, Kritische Betrachtungen hierüber Berzelius, J. B. 25. 199).

**Goldhyperoxyd**  $Au_2O_4$  (?); 100 Thle. enthalten 86,05 Au und 13,95 O. Durch Lösen von Au in Königswasser, welches überschüssige  $HNO_3$  enthält, und Uebersättigen mit halbgesättigter Lsg. von  $K_2CO_3$  (Prat, Gmelin-Kraut, 6. Aufl. III. 1012). Orangegelbes, lichtbeständiges Pulver, das gegen  $200^\circ$  unter glänzendem, weissem Funkensprühen einen Theil seines O abgibt.

## Gold und Chlor.

### Goldchlorür.

#### Goldmonochlorid, Aurochlorid.

$AuCl$ ; MG. 232,01; 100 Thle. enthalten 84,76 Au und 15,24 Cl.

Entsteht durch Erhitzen von Goldchlorid auf  $120$  bis  $150^\circ$  (Figuier, J. Ph. 6. 84; 8. 157; Schw. 35. 342), nach Berzelius auf  $180$  bis  $200^\circ$  (Lehrb. 5. Aufl. 3. 1011; Gmelin-Kraut, 6. Aufl. III. 1016); nach Thomsen (J. pr. [2] 13. 341) auf  $185^\circ$ . Gegen Ende des Erhitzens ist  $180^\circ$  die günstigste T. (Leuchs, J. pr. [2] 6. 156; Ch. C. 1873. 20; vergl. Krüss, A. 237. 276). Gelbweiss, beim Erhitzen gelb werdend, zersetzt sich bei stärkerem Erwärmen in Au und Cl, durch  $H_2O$  in Au und  $AuCl_2$ . Mit  $NH_3$  bildet es eine farblose, in seideglänzenden Nadeln kryst. Verbindung  $AuCl.NH_3$  (?) (Blomstrand, Fehling, Handwörterbuch d. Chem. III. 480). Man erh. eine  $AuCl_3$ -Lsg. auf  $100^\circ$  (Löwe, D. 278. 167).

**Kaliumgoldchlorür.** Kaliumaurochlorid,  $AuCl.KCl$ ; MG. 306,41; 100 Thle. enthalten 75,72  $AuCl$ , 24,28  $KCl$ ; entsteht durch Schmelzen von Kaliumgoldchlorid; geschmolzen schwarzbraun, durchscheinend, nach dem Erkalten gelb. Zersetzt sich in verschlossenen Gefässen bei Rothglut nicht, aber beim Auflösen in  $H_2O$  oder  $HCl$  in Au,  $KCl$  und  $2(KCl.AuCl_3) + H_2O$  (Berzelius, N. Edinb. J. of science 3. 288).

**Natriumgoldchlorür.** Natriumaurochlorid  $Au.ClNaCl$  oder  $4NaCl.AuCl.AuCl_3$  (?) durch Eintropfen einer sauren Goldchloridlsg. in überschüssiges unterschwefligsaures Natrium; feine, farblose Nadeln, lösl. in Alk., unlösl. in  $H_2O$ , färbt die Haut nicht (Meillet, J. Pharm. 3. 447; Berzelius, J. 24. 242; Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1034).

**Goldchlorürchlorid**, Auroaurichlorid, Golddichlorid  $\text{AuCl}_2$  (?) oder  $\text{Au}_2\text{Cl}_3$ . Die von Prat (C. r. 70. 840; J. 1870. 378; Meillet, Berz. J. 24. 242) und Thomsen (J. pr. [2] 13. 337) beschriebene Verbindung besteht nach Krüss und Schmidt (Dissert. München 1887; B. 1887. 2634; B. 1888. Ref. 279 und 702; J. pr. [2] 38. 77 bis 84) aus Goldchlorid  $\text{AuCl}_3$  mit wechselnden Mengen unangegriffenem Au.

**Aurochloridphosphorchlorür**  $\text{AuCl}_2\text{PCl}_3$  aus  $\text{AuCl}$  und  $\text{PCl}_3$  bei  $120^\circ$  (Lindet, J. pr. [2] 30. 136; C. r. 98. 1382).

### Goldchlorid.

Goldtrichlorid, Aurichlorid.

$\text{AuCl}_3$ ; MG. 302,14; 100 Thle. enthalten 64,86 Au und 35,14 Cl.

**Darstellung.** Durch Einwirkung von Cl auf pulverförmiges Au bei ca.  $200^\circ$  (Thomsen, J. pr. [2] 13. 337; Krüss, B. 1887. 211); durch Lösen von feinvertheiltem Au bei gewöhnlicher T. in Chlorwasser, Königswasser oder andern Cl entwickelnden Gemischen, in den wässrigen oder ätherischen Lsgn. der Hyperchloride des Mn, Co und Ni, sowie auch in Phosphorchlorid, durch Zersetzung des Dichlorides mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Nicklés, A. ch. [4] 10. 318; J. 1866. 263; Baudrimont, A. ch. [4] 2. 16; J. 1861. 114; Krüss und Schmidt, B. XX. 2644, J. pr. 37. 105). Nach Petersen (J. pr. 46. 328 bis 335) und Thomsen (l. c.) entsteht bei Einwirkung von Cl auf Au  $\text{Au}_2\text{Cl}_4$ .

**Eigenschaften.** Dunkelbraune, sublimirbare, kryst. Masse, welche bei höheren T. in Au und Cl zerfällt. In  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., die Lsg. röthet Lackmus und liefert mit Chlormetallen rothgelbe Doppelsalze. In Alk., Ae. und flüchtigen Oelen ebenfalls lösl.; bald äussert sich jedoch die reduzierende Wirkung derselben (Gmelin-Kraut, 6. Aufl. III. 1017).

KOH erzeugt in Au-Lsgn. eine rothgelbe Färbung, dann einen gleichgefärbten Niederschlag, der im Ueberschuss des Fällungsmittels lösl. ist. Gerbsäure scheidet aus alkalischer Lsg. metallisches Au aus.  $\text{H}_2\text{S}$  fällt neutrale oder saure Lsg., in der Kälte entsteht  $\text{Au}_2\text{S}_3$  (Levol, A. ch. [3] 30. 356; J. 1850. 335); in der Siedhitze nach Berzelius Goldsulfür, nach Levöl (l. c.) metallisches Au, die Niederschläge sind in HCl und  $\text{HNO}_3$  unlösl., lösl. in Königswasser. Gelbes Schwefelammonium fällt braunschwarzes, im Ueberschuss des Fällungsmittels lösl. Schwefelgold. Natriumsulfit liefert den gleichen Niederschlag,  $\text{NH}_3$  fällt Goldoxydammoniak, ebenso Ammoniumkarbonat.  $\text{FeSO}_4$ , Oxalsäure etc. scheiden aus Au-Lsgn. Au aus (Gmelin-Kraut, 6. Aufl. III. 1020). Stickoxyd, salpetrige Säure reduzieren aus normalen und sauren Lsgn. Au (Fischer, P. A. 17. 480; Frémy, C. r. 70. 61).  $\text{SO}_2$  reducirt Au-Lsg., so dass das Licht mit blauer Farbe durchfällt; beim Kochen scheidet sich Au als braunes Pulver ab (A. ch. [3] 7. 82; H. Rose, Wackenroder, J. pr. 18. 295). S wirkt auf die kalte Lsg. nicht ein, beim Erwärmen wird er mit Goldadern durchzogen (Fischer, P. A. 12. 505). Sehr verd., neutrale Lsg. scheidet nach

dreijährigem Aufbewahren in einer verschlossenen Flasche im Dunkeln Goldfitter ab (Basseyre, A. ch. 54. 46). P, unterphosphorige Säure und Phosphorwasserstoff fallen metallisches Au (H. Rose, P. A. 14. 184). Zinnchlorür fällt aus konz., neutralen oder sauren Lsgn. braunes Goldzinn, aus verd. Goldpurpur, salpetersaures Quecksilberoxydul, dicke, dunkelblaue Flocken (Fischer, Schw. 56. 363); KCN gibt einen gelben Niederschlag, im Ueberschuss lösl.,  $K_4Fe(CN)_6$  erzeugt eine smaragdgrüne Färbung (H. Rose). Natriumgoldchlorid gibt mit Rhodankalium einen orangerothern Niederschlag, derselbe verschwindet beim Erwärmen (Kern, Ch. N. 52. 171; J. 1875. 963). KJ liefert unter Schwarzfärbung der Flüss. gelbgrünes Goldjodür. Sehr geringe Mengen Au lassen sich nachweisen durch Eintauchen eines blanken Zinkstäbchens in die mit überschüssigem Schwefelammonium versetzte Lsg., das Zn erscheint nach einiger Zeit vergoldet (Braun, Z. f. a. Ch. 1871. 339). Setzt man zu der salzsauren Lsg. von  $AuCl_3$  einige Tropfen Arsensäure,  $Fe_2Cl_6$  und HCl, dann ein wenig  $H_2O$  und ein Stückchen Zn, so färbt sich die Flüss. bald purpurn. Empfindlichkeit: 0,0001 g Au in 100 ccm Flüss. (Carnot, C. r. 97. 105; J. 1883. 1582). Die meisten unedlen Metalle, sowie Hg, Ag, Pb und Pt fallen das Au als braunes Pulver oder sie erscheinen vergoldet; Cr, Mo und Ti geben keine Fällungen (J. Ph. [4] 3. 413; J. 1866. 170; P. A. 12. 502; 9. 255; 16. 124; 10. 607; Gmelin-Kraut, 6. Aufl. 3. 1019). Viele organische Verbindungen scheiden theils metallisches Au, theils rothes Oxyd ab (Ch. N. 23. 232; J. 1871. 344; P. A. 23. 170; Berzelius, J. B. 11. 119; J. Ph. 2. 95; Phil. Mag. 2. 95; P. A. 36. 29; Sher. J. 10. 95; J. pr. Ch. 10. 380; D. 167. 191). Die in  $H_2O$  lösl. Au-Salze wirken antiseptisch und gehören zu den irritirenden Giften, beim Aurichlorid beträgt die toxische Dosis 0,25 g (Hager, Pharm. Praxis 1880. I, 538).

**Chlorwasserstoffgoldchlorid**, Wasserstoffgolddichlorid  $AuCl_3$ ,  $HCl + 4H_2O$ ; MG. 392,39; 100 Thle. enthalten 77,02  $AuCl_3$ , 9,27 HCl, 13,71  $H_2O$ . Durch Lösen von überschüssigem Au in viel HCl enthaltendem Königswasser (Berzelius, Lehrb. 5. Aufl. 3. 1011; Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1018). Hellgelbe Nadeln, nach Weber (P. A. 131. 445; J. 1867. 314) mit 3 Mol., nach Thomsen (B. 1877. 1633; B. 1883. 1585) mit 4 Mol.  $H_2O$ , schmeckt bitterlich herb, nicht metallisch, an der Luft zerfliesslich, verliert leicht  $H_2O$  (Thomsen), in Ae. und  $H_2O$  llösl., die wässrige Lsg. ist citronengelb, verliert beim Erhitzen HCl und Cl, zurück bleibt ein Gemenge von AuCl und  $AuCl_3$ . Konz.  $H_2SO_4$ , Phosphor- und Arsensäure fällen  $AuCl_3$ . Sehr leicht reduzirbar, durch Hg, Ag, Pb, Pt, P, S, Se, Holzkohle, Phosphorwasserstoff, Arsen-, Antimonwasserstoff,  $SO_2$ , phosphorige und unterphosphorige Säure, NO,  $KNO_3$ ,  $FeSO_4$ ,  $HgNO_3$ ,  $SnCl_3$ , Metallsulfide und die meisten organischen Verbindungen. Wolle, Seide, thierische Haut etc. wird bei Lichteinwirkung roth gefärbt (Pelletier, A. ch. [2] 15. 113; Schw. J. 31. 305; H. Rose, P. A. 14. 184; Berthier, A. ch. [3] 7. 82; Wackenroder, P. A. 18. 295; Frémy, C. r. 17. 61; Ch. C. 1870. 109; Skey, C. N. 23. 232; J. 1871. 344; Figuier, Schw. 35. 342; Berzelius, Lehrb. 5. Aufl. 3. 1011; Dupasquier, Pharm. Centr. 1847. 447; 1848. 314; P. Schottländer, A. 217. 312; J. 1883. 425; Thomsen, B. 1883. 1585; J. 1883. 436).

**Anwendung.** In der Medizin zur Behandlung von Carcinom, als Reagens zur Prüfung des Trinkwassers (Dupasquier's Reagens) auf organische Substanzen, zur Prüfung auf Ozon (Böttger's Reagens), zur Darstellung von Au-Präparaten und zur Vergoldung.

**Goldphosphorchlorid**  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$  durch Einwirkung von in Phosphortrichlorid gelöstem Phosphorpentachlorid auf Aurichlorid (Lindet, C. r. 101. 164; J. pr. [2] 32. 494; J. 1885. 566).

**Goldschwefelperchlorid**  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{SCl}_4$  durch Erhitzen von Goldschwamm und Halbchlorschwefel auf  $130^\circ$  und gleichzeitiges Durchleiten eines trockenen Cl-Stromes. Hellgelbe Nadeln (Lindet l. c.).

**Kaliumgoldchlorid**, Kaliumaurichlorid,  $2(\text{AuCl}_3 \cdot \text{KCl}) + \text{H}_2\text{O}$ ; MG. 771,04; 100 Thle. enthalten 78,37  $\text{AuCl}_3$ , 19,30  $\text{KCl}$ , 2,33  $\text{H}_2\text{O}$ . Durch Verdunstenlassen einer stark sauren Goldchloridlsg. versetzt mit der berechneten Menge  $\text{KCl}$  über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder in gelinder Wärme (Topsoë, Lainer, Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1030; M. 11. 220 bis 223). Kleine, hellgelbe, sechsseitige, monokline Nadeln:  $\infty\text{P}\infty$ ,  $\infty\text{P}$ ,  $\text{oP}$ ,  $-\text{P}$ ,  $-\infty\text{P}$ :  $-\text{P} = 124^\circ 43'$ ;  $\infty\text{P}:\infty\text{P} = 146^\circ 4'$ ;  $\text{oP}:\infty\text{P} = 91^\circ 31'$ ;  $-a:b:c = 1,918:1:1,361$ ;  $ac = 84^\circ 35,5'$ . Luftbeständig, verliert das  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$  (Topsoë l. c.).

**$\text{AuCl}_3 \cdot \text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$** ; 100 Thle. enthalten 73,25  $\text{AuCl}_3$ , 18,04  $\text{KCl}$ , 8,71  $\text{H}_2\text{O}$ . Beim Verdunsten einer neutralen oder sauren Goldchloridlsg. mit der berechneten Menge  $\text{KCl}$ . Grosse, hellgelbe, durchsichtige, rhombische Tafeln.  $\infty\text{P}:\infty\text{P} = 98^\circ 39'$  (Topsoë, Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1030). Aus sehr saurer Lsg. erhält man dicke Nadeln, aus der neutralen Nadeln, aus der mit  $\text{KCl}$  übersättigten Tafeln (Berzelius, Johnston, Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1030), verwittern bei gewöhnlicher T. schnell zu einem schwefelgelben Pulver, verlieren bei  $100^\circ$  alles  $\text{H}_2\text{O}$ , bilden bei stärkerem Erhitzen dunkelrothbraunes Kaliumgoldchlorür, zerfallen bei der Schmelzhitze des Glases in  $\text{Au}$ ,  $\text{Cl}$  und  $\text{KCl}$ .  $\text{H}$  bewirkt bei Glühhitze vollständige Zersetzung. In  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. lösl. (Berzelius, P. A. 18. 599; Topsoë, Wien. Akad. B. [2] 69. 261; J. 1874. 177; Javal, A. ch. 17. 337; Darmstädter, A. Suppl. 5. 127; Johnston, N. Edinb. J. of science 3. 131 und 290). Muspratt, IV. Aufl. III, 1890, P. J. 271. 30. Findet in der Photographie Anwendung.

**$\text{AuCl}_3 \cdot \text{KCl}$** . Man überlässt eine mit der genügenden Menge  $\text{KCl}$  versetzte Lsg. von  $\text{Au}$  in Königswasser nach genügender Concentration dem Kryst. über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Lainer, M. 11. 220 bis 223).

**Natriumgoldchlorid**, Natriumaurichlorid,  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ ; MG. 396,43; 100 Thle. enthalten 76,22  $\text{AuCl}_3$ , 14,51  $\text{NaCl}$ , 9,27  $\text{H}_2\text{O}$ . Man fügt zu einer zur Trockne eingedampften Lsg. von  $\text{Au}$  in  $\text{HNO}_3$  1 Thl.  $\text{NaCl}$ , löst in 8 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  und lässt kryst. (Figuier, J. Pharm. 6. 64; 8. 157; Schw. 35. 342). Orangegelbe, lange, vierseitige Säulen (Glaseford und Napier, London. Ed. Phil. Mag. 25. 56) oder grosse, rhombische, luftbeständige Säulen und Tafeln (Himly, A. 42. 157), mit den Flächen  $\infty\text{P}$ ,  $\infty\text{P}\infty$ ,  $\text{P}$ ,  $\pm\text{P}\infty$  (Marignac, Recherch. sur les form. cristall. Genève 1855. 55; J. 1855. 420). Verliert das  $\text{H}_2\text{O}$  nur schwierig, dasselbe entweicht erst neben  $\text{Cl}$  bei anhaltendem Erhitzen (Himly l. c.); durch Behandeln mit  $\text{HNO}_3$  wird es in ein rothes Salz übergeführt (Javal, A. ch. [2] 17. 337; Fordos, P. J. 156. 287; Krüss; A. 238. 241; Schnaup, P. J. 173. 355; Pohl l. c. 271. 33).

**Anwendung.** In der Photographie (Fordos, Ch. C. 1860. 606; Richard, Photogr. Mitth. 1878. 38; Vogel, Lehrb. 1874. 70); in der Medicin (Hager, Hdb. d. pharm. Prax. 1880. 533).

**Ammoniumgoldchlorid**  $2(\text{AuCl}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}) + 5\text{H}_2\text{O}$ ; MG. 801,84; 100 Thle. enthalten 75,36  $\text{AuCl}_3$ , 13,44  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 11,20  $\text{H}_2\text{O}$ . Man überlässt eine Lsg. von Goldchlorid mit der berechneten Menge  $\text{NH}_4\text{Cl}$  der freiwilligen Verdunstung, oder man lässt die heissges., neutrale oder schwach saure Lsg. kryst. Grosse, hellgelbe Tafeln, bei gewöhnlicher T. ziemlich beständig, verwittern aber schon bei geringer T.-Erhöhung, verlieren bei  $100^\circ$  alles  $\text{H}_2\text{O}$ . Krystallform rhombisch:  $\infty\text{P}$ ,  $\infty\text{P}\infty$ ,  $\text{oP}$  (Darmstädter, A. Suppl. 5. 128; Topsoë, Wien. Akad. Ber. [2] 69. 261; J. 1874. 177; Marignac, J. 1855. 420). Beim Behandeln mit heisser  $\text{HNO}_3$  erhält man unter Aufbrausen eine bald rothgelbe, bald blutrothe Flüss., aus der sich beim Erkalten gelbe Säulen, die sich bei  $149^\circ$  dunkelroth färben, abscheiden. Beim Eindampfen erhält man eine blutrothe Masse, die zu einer gelben Flüss. zerfliesst und beim Abdampfen eine dunkelrothe Krystallmasse gibt. Aus der Lsg. in Alk. scheiden sich gelbe, vierseitige Säulen ab, die beim Erhitzen auf  $100^\circ$  roth werden (Himly, A. 42. 157; Johnston, Gmelin-Kraut, Handb. 6. III. 1027).

$4(\text{AuCl}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}) + 5\text{H}_2\text{O}$ ; MG. 1511,88; 100 Thle. enthalten 79,94  $\text{AuCl}_3$ , 14,12  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 5,94  $\text{H}_2\text{O}$ . Man versetzt obiges Salz mit viel  $\text{HCl}$  und lässt bei gewöhnlicher T. neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdunsten. Hellgelbe, durchsichtige, monokline Tafeln. Beobachtete Formen:  $\infty\text{P}$ ,  $\infty\text{P}\infty$ ,  $\text{oP}$ ,  $-\text{P}\infty$ ,  $\text{P}$  und  $-\text{P}$ . Verliert bei  $100^\circ$  alles  $\text{H}_2\text{O}$  (Topsoë, Wien. Akad. Ber. [2. Abth.] 69. 261; B. 1874. 177).

**Calciumgoldchlorid**  $(\text{AuCl}_3)_2 \cdot \text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Verdunstenlassen der gemischten Lsg. von  $\text{AuCl}_3$  und  $\text{CaCl}_2$ ; strahlig vereinigte, lange, rhombische Säulen, in trockener Luft beständig, in gewöhnlicher zerfliesslich (Bonsdorff, P. A. 17. 261; 33. 64).

**Strontiumgoldchlorid**  $(\text{AuCl}_3)_2 \cdot \text{SrCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (?) wird wie das Calciumsalz dargestellt. Gelbe, luftbeständige, rhombische Säulen (Bonsdorff, P. A. 17. 261; 33. 64).

**Baryumgoldchlorid**  $(\text{AuCl}_3)_2 \cdot \text{BaCl}_2 + x\text{H}_2\text{O}$  bildet gelbe, zu Tafeln verkürzte, rhombische Säulen, die in trockener Luft beständig sind und in feuchter zerfliessen (Bonsdorff, B. 1877. 1725).

**Magnesiumgoldchlorid**  $(\text{AuCl}_3)_2 \cdot \text{MgCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Verdunsten einer Lsg. von  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{AuCl}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$  über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; grosse, hellgelbe, monokline Tafeln. Beobachtete Formen:  $\text{P}$ ,  $\frac{1}{2}\text{P}$ ,  $\text{oP}$ ,  $-\text{P}$ ,  $-\frac{1}{2}\text{P}$ ,  $\text{P}\infty$ ,  $-\text{P}\infty$ ;  $-\text{oP}:\frac{1}{2}\text{P} = 130^\circ 38'$ ;  $\text{oP}:-\text{P} = 110^\circ 41'$ ;  $-\text{P}:-\text{P} = 80^\circ 36'$ ;  $a:b:c = 1,3441:1:1,7517$ ;  $ac = 83^\circ 59'$ . An der Luft etwas zerfliesslich, verliert bei  $100^\circ$  4,59%  $\text{H}_2\text{O}$  (Topsoë, Wien. Akad. B. II. 69. 261; J. 1874. 177).

$(\text{AuCl}_3)_2 \cdot \text{MgCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ , dunkelbraune, röthlich durchscheinende Kryst. von rhombisch-prismatischer Form. Verliert bei gelindem Erhitzen  $\text{H}_2\text{O}$  und schmilzt unter Entwicklung von  $\text{Cl}$  zu einer dunkelbraunen Flüss. (Bonsdorff, P. A. 17. 261; 33. 64).

**Zinkgoldchlorid**  $(\text{AuCl}_3)_2 \cdot \text{ZnCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  entsteht wie das Magnesiumsalz, isomorph mit diesem und in jeder Beziehung ähnlich. Verliert bei  $100^\circ$  2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Topsoë, Wien. Akad. B. II. 69. 261; J. 1874. 177). Die dem Magnesiumsalz ebenfalls ähnliche Verbindung

$2\text{AuCl}_3 \cdot \text{ZnCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  ist luftbeständig (Bonsdorff, P. A. 17. 261; 33. 64).

**Cadmiumgoldchlorid** bildet dunkelgelbe, luftbeständige Säulen (Bonsdorff).

**Mangangoldchlorid**  $(\text{AuCl}_3)_2 \cdot \text{MnCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  durch Vermischen der beiderseitigen Lsg. und Abdampfen zur Kryst. Triklone, mit NaCl isomorphe, etwas zerfliessliche Kryst. (Topsoë, Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1038).

$(\text{AuCl}_3)_2 \cdot \text{MnCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  (?), gelbe, rhombische Säulen, die mit dem Magnesiumsalz isomorph sind und an der Luft zerfliessen (Bonsdorff, P. A. 17. 261; 33. 64).

**Goldchloridkobaltchlorür**  $(\text{AuCl}_3)_2 \cdot \text{CoCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Verdunsten der Lsg. von Goldchlorid mit Kobaltchlorür; luftbeständige, dunkelgelbe, lange, rhombische Säulen (Bonsdorff, P. A. 17. 261; 33. 64). Nach Topsoë (Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1047) sind die Kryst. braungelb, triklin mit monoklinem Habitus. Beobachtete Formen:  $\infty P$ :  $\infty P^\infty$ ,  $\infty P^\infty'$ ,  $\infty P$ ,  $\infty' P$ . Verliert bei  $100^\circ$  2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Goldchloridluteokobaltchlorid**  $(\text{AuCl}_3)_2 \cdot \text{Co}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{NH}_3$  wird aus Luteokobaltchlorid durch Goldchlorid gefällt. Gelbe, kleine Krystallkörner, unlöslich in  $\text{H}_2\text{O}$ , etwas löslich in verd., kochender HCl; reduzierende Substanzen scheiden Au ab (Gibbs und Geuth, Sill. Am. J. [2] 23. 330).

**Goldchloridzanthokobaltchlorid**  $(\text{AuCl}_3)_2 \cdot \text{CoCl}_2 \cdot \text{CoN}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  durch Verdunstenlassen der gemischten Lsg. von Goldchlorid und Zanthokobaltchlorid. Schön braungelbe, irisierende Prismen (Gibbs und Geuth, Sill. Am. J. [2] 24. 90).

**Goldchloridnickelchlorür**  $(\text{AuCl}_3)_2 \cdot \text{NiCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , olivengrüne, regelmässige, vierseitige Tafeln, isomorph mit dem Magnesiumsalz (Topsoë, Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1048; Bonsdorff, P. A. 17. 251; 33. 64).

## Gold und Brom.

**Goldbromür**, Goldmonobromid, Aurobromid  $\text{AuBr}$ ; MG. 276,64: 100 Thle. enthalten 71,08 Au, 28,92 Br. Beim Erhitzen von Golddibromid oder des Bromwasserstoffgoldbromids auf  $115^\circ$ . Gelblichgrauer, zerreiblicher, luftbeständiger Körper, der bei wenig über  $115^\circ$  in Au und Br zerfällt (Thomsen, J. pr. [2] 13. 337). Goubert (Journ. de méd. de Brux. 1889. 5) empfiehlt  $\text{AuBr}$  gegen Epilepsie.

**Goldbromürbromid**, Auroauribromid  $\text{Au}_2\text{Br}_3$ . Darstellung der des Chlorürchlorids entsprechend. Krüss (B. 1887. 2640) bezweifelt die Existenz.

**Goldbromid**, Goldtribromid, Auribromid  $\text{AuBr}_3$ ; MG. 436,64; 100 Thle. enthalten 45,06 Au, 54,94 Br. Durch Einwirken von wässrigem Br auf Blattgold (Lampadius, Schw. 50. 377); durch Behandeln von Au mit den Perbromiden des Mn, Co, Fe und anderer Metalle (Nicklès, A. ch. [4] 10. 318; J. 1866. 263); durch Mischen von Goldchloridlsg. mit HBr und Ausschütteln des  $\text{AuBr}_3$  mit Ae. (Wilson, Berz. J. B. 20. 108). Feste, kryst., schwarze Kruste, bei  $70^\circ$  getrocknet  $\text{H}_2\text{O}$ -frei, nicht



zerfliesslich, lösl. in Ae. und  $H_2O$  (Thomsen, J. pr. [2] 13. 337). Wird in der Photographie benutzt.

**Bromwasserstoffgoldbromid**  $AuBr_3 \cdot HBr + 5H_2O$ ; MG. 607,19; 100 Thle. enthalten 71,91  $AuBr_3$ , 13,31  $HBr$ , 14,78  $H_2O$ . Durch Uebergiessen von pulverförmigem Au mit Br, Hinzufügen einer gleichen Gewichtsmenge  $HBr$  und wieder Br, bis alles Au in Lsg. (Thomsen, J. pr. [2] 13. 337). Grosse, flache, nadelförmige, dunkel zinnoberrothe, luftbeständige, spröde Kryst., S. 27°.

**Goldphosphorbromür**  $AuBr \cdot PBr_3$  durch Erhitzen von  $AuBr$  mit Phosphortribromid im zugeschmolzenen Rohr auf 140 bis 150°. Grosse, farblose, einen schwach grünlichen Reflex besitzende, schiefe Prismen (Lindet, C. r. 101. 164; J. pr. [2] 32. 494; J. 1885. 566).

**Goldphosphorbromid**  $AuBr_3 \cdot PBr_3$  durch Erhitzen von Goldphosphorbromür mit Br im zugeschmolzenen Rohre, durch Einwirkung von  $PBr_3$  und Br auf feinvertheiltes Au bei 150°. Grosse, dunkelrothe Kryst. (Lindet l. c.).

**Goldphosphorchlorobromür**  $AuBr \cdot PCl_3$  durch Erhitzen von  $AuBr$  mit  $PCl_3$ . Aus  $PCl_3$  umkryst. schöne, stark lichtbrechende, farblose, schiefe Prismen (Lindet l. c.).

**Kaliumgoldbromid**, Kaliumauribromid  $AuBr_3 \cdot KBr + 2H_2O$  (nach Bomsdorf  $2\frac{1}{2} H_2O$ ) entsteht durch Vermischen der wässrigen Lsg. des Goldbromids mit  $KBr$ . 20 g pulverförmiges, durch  $FeSO_4$  oder  $SO_2$  gefälltes, nicht geglühtes Au, 12,5 g  $KBr$  gelöst in  $24H_2O$  und 30 g Br lässt man in einer geräumigen und gut verschlossenen Glasflasche an einem mässig warmen Orte stehen, bis alles Au gelöst ist, verdampft zur Trockene und reinigt das Bromid durch Umkryst. Bei durchfallendem Licht schön purpurrothe, bei auffallendem schwachmetallglänzende Kryst. des monoklinen Systems:  $a:b:c = 1,25:1:0,44$ .

Flächen:  $\infty P$ :  $oP$  in Kombination mit  $\infty P\infty$ , selten mit  $\frac{P}{4}$  und  $\frac{m \cdot P\infty}{8}$  (P. Schottländer, A. 217. 312; J. 1883. 425). Nach

G. Krüss und Schmidt (B. 1887. 234; Dissert. München 1887) ist die Krystallform rhombisch und monosymmetrisch:  $a:b:c = 0,79585:1:?$ ;  $\beta = 58^\circ 38'$ ; beobachtete Flächen (010),  $\infty P\infty$ ; (100)  $\infty P\infty$ ; (110)  $\infty P$ ; (001)  $oP$ . Nach dem Trocknen über  $P_2O_5$   $H_2O$ -frei: nimmt beim Liegen an der Luft 2 Mol.  $H_2O$  auf. In  $H_2O$  wenig mit rothgelbbrauner Farbe lösl., in Alk. lösl. (Bonsdorff, P. A. 19. 346; 33. 64). In  $KBr$  fast unlösl., zerfliesst nicht an der Luft und verwittert nur langsam (P. Schottländer). Krüss bestimmte an dem Kaliumgoldbromid das AG. des Au zu 196,64 (vergl. auch Leuchs, J. pr. [2] 6. 156; Ch. C. 1873. 20).

**Natriumgoldbromid**  $AuBr_3 \cdot NaBr + 2H_2O$ , dem K-Salz durchaus ähnlich, scheint nicht zu verwittern, löst sich in  $H_2O$  mit tiefrothgelber Farbe (Bonsdorff, P. A. 17. 261; 33. 64; Leuchs, J. pr. [2] 6. 156; Ch. C. 1873. 20).

**Baryumgoldbromid**, luftbeständige, rothbraune Säulen (Bonsdorff l. c.).

**Magnesiumgoldbromid**  $(AuBr_3)_2MgBr_2$  (?). dunkelbraune, rhombische Säulen, die an der Luft leicht zerfliessen (Leuchs, J. pr. [2] 6. 156; Ch. C. 1873. 20).

**Zinkgoldbromid**  $2\text{AuCl}_3 \cdot \text{ZnBr}_2$  (?), dunkelbraune, zerfliessliche Säulen (Bonsdorff l. c.).

**Mangangoldbromid**, dunkelbraune, rhombische, röthlich durchscheinende Säulen, die an der Luft zerfliessen (Bonsdorff l. c.).

## Gold und Jod.

**Goldjodür**, Goldmonojodid, Aurojodid,  $\text{AuJ}$ ; MG. 323,64; 100 Thle. enthalten 60,75 Au, 39,25 J, entsteht durch Fällen von neutralem  $\text{AuCl}_3$  mit KJ, HJ oder Eisenjodür. Vom Fällungsmittel darf kein Ueberschuss angewendet werden. Der Niederschlag wird mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und zur Entfernung von J auf  $35^\circ$  erw. (Fordos, J. pharm. 27. 653). Durch Einwirkung von KJ auf  $\text{AuCl}$  (Johnston, Phil. Mag. 9. 266); von freiem J auf  $\text{AuCl}$  (Gramp, B. 1874. 1723); durch Behandeln von Goldoxyd mit HJ (Pelletier, A. ch. [2] 15. 3 und 113; Schw. 31. 305); von feinvertheiltem Au mit HJ und  $\text{HNO}_3$  (Pelletier l. c.); durch Reduktion des Jodids mit  $\text{SO}_2$  (Thomson, J. pr. [2] 13. 344). Weiss, kryst. (Meillet, J. pharm. 27. 665), geruchlos, zersetzt sich schon bei gewöhnlicher T. langsam, rascher bei  $50$  bis  $60^\circ$ , bei  $120^\circ$  vollständig.  $\text{H}_2\text{O}$ , Mineralsäuren sind in der Kälte ohne Einwirkung, zersetzen die Verbindung aber beim Erwärmen. Br und Cl bilden  $\text{AuBr}_3$ , bzw.  $\text{AuCl}_3$ ; Fe liefert bei Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}$  die entsprechende J-Verbindung, KOH und ein Gemenge von KJ und  $\text{KJO}_3$  fällen Au, ebenso organische Verbindungen, Alk. und Ae. Bildet mit KJ und  $\text{FeJ}_3$  Doppelverbindungen.

**Goldjodid**, Goldtrijodid, Aurijodid,  $\text{AuJ}_3$ ; MG. 576,23; 100 Thle. enthalten 34,12 Au, 65,88 J. Beim Behandeln einer neutralen  $\text{AuCl}_3$ -Lsg. mit überschüssigem KJ. Der Anfangs entstehende Niederschlag löst sich beim Schütteln wieder, erst wenn auf  $4\text{KJ}$   $1\text{AuCl}_3$  zugefügt wurde, entsteht ein bleibender Niederschlag. Dunkelgrün, lässt sich ohne bedeutende Zersetzung auswaschen und verliert beim Trocknen J. Zersetzt sich an der Luft in  $\text{AuJ}$  und Au, dieselbe Zersetzung bewirken die Alkalien und alkalischen Erden (Johnston, Phil. Mag. 9. 266).

**Wasserstoffgoldjodid** (?) durch Lösen von feinvertheiltem Au in J-haltiger, von  $\text{AuJ}_3$  oder  $\text{AuJ}$  in wässriger HJ (?). Kleine, schwarze Säulen, die sich an der Luft schön purpurn (?) färben (Johnston, l. c.; Fordos, J. pharm. 27. 653; Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1016).

**Kaliumgoldjodid**, Kaliumaurijodid  $\text{AuJ}_3 \cdot \text{KJ}$ ; MG. 741,79; 100 Thle. enthalten 22,32 KJ, 77,68  $\text{AuJ}_3$ . Durch Kryst. eines Gemisches von  $4\text{KJ}$  und  $1\text{AuCl}_3$  nach:  $4\text{KJ} + \text{AuCl}_3 = 3\text{KCl} + \text{AuJ}_3 \cdot \text{KJ}$ . Durch Lösen von Goldjodid im KJ. Lange, dünne, vierseitige, auf zwei Seitenflächen gestreifte, glänzende, schwarze, undurchsichtige Säulen, die bei  $66^\circ$  etwas J verlieren und bei stärkerem Erhitzen Au in Krystallform zurücklassen. In  $\text{H}_2\text{O}$  unter Zersetzung, in HJ und verd. KJ-Lsg. unzersetzt lösl. (Johnston, Phil. Mag. 9. 266).

**Natriumgoldjodid** durch Lösen von Goldjodid in wässrigem  $\text{NaJ}$ ; zerfliessliche, stark glänzende, vierseitige Säulen (Johnston, Phil. Mag. 9. 266).

**Ammoniumgoldjodid** durch Lösen von  $\text{AuJ}_3$  in  $\text{NH}_4\text{J}$ ; schwarze, stark glänzende, vierseitige Säulen, die an feuchter Luft zerfließen (Johnston, Phil. Mag. 9. 266).

**Strontiumgoldjodid** durch Lösen von  $\text{AuJ}_3$  in wässrigem Jodstrontium, nur in Lsg. bekannt (Johnston, Phil. Mag. 9. 266).

**Baryumgoldjodid** durch Lösen von  $\text{AuJ}_3$  in Baryumjodid (Johnston, Phil. Mag. 9. 266).

**Goldjodideisenjodür** bildet sich beim Lösen von viel  $\text{AuJ}_3$  in Eisenjodür (Johnston, Phil. Mag. 9. 266).

**Aurijodat** (?). Jodsäure und Kaliumjodat geben mit  $\text{AuCl}_3$  einen gelben, in viel  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Niederschlag (Ditte, Thèses sur l'acide jodique. Paris 1870. 26; Gmelin-Kraut. Handb. 6. Aufl. III. 1016).

## Gold und Fluor.

Goldoxyduloxyd vereinigt sich mit  $\text{HFl}$  zu einer unlösl. Verbindung (Prat. C. r. 70. 842; J. 1870. 379).

## Gold und Schwefel.

**Aurosulfid**, Goldsulfür,  $\text{Au}_2\text{S}$ ; MG. 425,28; 100 Thle. enthalten 92,48 Au, 7,52 S. Durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in eine siedende Goldchloridlsg. (Berzelius, Gmelin-Kraut. 6. Aufl. III. 1013), durch Lösen von Aurocyanid in  $\text{KCN}$  und Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  bis zur vollständigen Sättigung (Hoffmann, Dissert. Erlangen 1887; Krüss, B. 1887. 2369). In trockenem Zustande braunschwarz, feucht stahlgrau, in frischgefälltem Zustande in  $\text{H}_2\text{O}$  zu einer braunen, klaren Flüss. lösl., wird durch  $\text{HCl}$  hieraus wieder ausgeschieden, besitzt, unter bestimmten Bedingungen hergestellt, colloïdale Eigenschaften (Schneider, B. XXIV, 2241). Durch verd. Säuren wird es nicht angegriffen, von Königswasser und  $\text{KClO}_3 + \text{HCl}$  leicht oxydirt. Findet beim Vergolden Verwendung.

**Kaliumaurosulfid** ( $\text{Au}_2\text{S} \cdot \text{K}_2\text{S}$ ) (?) durch Lösen von Au in schmelzendem  $\text{K}_2\text{S}$ , durch Behandeln von Schwefelgold mit  $\text{K}_2\text{S}$  oder  $\text{KOH}$ , ferner durch Kochen von feinvertheiltem Au mit S und  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{KOH}$  oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Undeutlich kryst., zerfliessliche Masse (Yorke, Chem. Soc. Q. J. 1. 236; J. 1847/48. 452; Oberkampf, A. ch. 80. 140).

**Natriumaurosulfid**  $\text{Au}_2\text{S} \cdot \text{Na}_2\text{S} + 8\text{H}_2\text{O}$ . Zur Darstellung erh. man ein Gemenge von 1 Thl. Au, 1 Thl.  $\text{Na}_2\text{S}$  und 3 bis 4 Thln. S zur Rothglut, behandelt die Schmelze mit  $\text{H}_2\text{O}$ , filtr. in einer Atmosphäre von N und lässt im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdunsten. Durch Auflösen von Schwefelgold in wässrigem  $\text{Na}_2\text{S}$ . Monokline, sechsseitige Säulen, die an der Luft sich bräunen und beim Erhitzen  $\text{H}_2\text{O}$  und S abgeben. In  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. lösl., Säuren fällen unter Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$  einen gelbbraunen Niederschlag (Yorke, Chem. Soc. Q. J. 1. 236; J. 1847/48. 451).

**Auroaurisulfid**, Golddisulfid,  $\text{Au}_2\text{S}_2$ ; MG. 457,28; 100 Thle. enthalten 86,01 Au, 13,99 S. Man fällt kalte Goldchloridlsg. mit  $\text{H}_2\text{S}$  oder Schwefelalkali (Levol, A. ch. [3] 30. 356; J. 1850. 333). Durch Fällen einer neutralen  $\text{AuCl}_3$ -Lsg. in der Kälte mit  $\text{H}_2\text{S}$ , bis die über dem Niederschlag stehende Flüss. farblos geworden; der Niederschlag wird abfiltr. und der Reihe nach mit absolutem Alk., Ae.,  $\text{CS}_2$  behandelt. Im trockenen Zustande schwarz, wird bei 250 bis 270° vollständig zersetzt. Mit Ausnahme von Königswasser in keiner Säure lösl., in KCN und Schwefelalkalien llösl. (Hoffmann, Krüss l. c., Antony und Lucchesi, G. XIX. 545 bis 562). Beim Behandeln von frisch gefälltem  $\text{Au}_2\text{S}_2$  mit KCN oder Kaliumhyposulfit entsteht eine lösl. Modifikation, sogenanntes colloïdales  $\text{Au}_2\text{S}_2$  (Schneider, B. XXIV. 2243; vergl. Oberkampf, A. ch. 80. 140; Winninger, Bl. 49. 452).

**Aurisulfid**, Goldtrisulfid  $\text{Au}_2\text{S}_3$ . Durch Ueberleiten von trockenem  $\text{H}_2\text{S}$  über Lithiumaurochlorid (Antony und Lucchesi, G. 20. 601 bis 607) vergl. Muir, B. 1872. 537.

**Schwefelgoldsilber**  $2\text{Au}_2\text{S}_3 \cdot 5\text{Ag}_2\text{S}$  beim Behandeln einer Gold-Silberlegirung mit S behufs Scheidung, zufällig erhalten. Kryst., spröde. SG. 8.159. verändert sich in heisser Luft nicht, liefert mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  geschmolzen Goldsilber. konz.  $\text{HNO}_3$  löst fast alles Ag, auch bei längerem Erwärmen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und nachherigem Behandeln mit  $\text{H}_2\text{O}$  wird alles Ag in Lsg. gebracht (Muir, B. 5. 537).

**Goldmolybdäntrisulfid**  $2\text{Au}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{MoS}_2$  bildet sich als dunkelbraunes, nach dem Trocknen schwarzes Pulver, beim Behandeln von Goldchloridlsg. mit Dreifachschwefelmolybdänkalium (Berzelius, P. A. 7. 277).

**Goldtrisulfidmolybdäntetrasulfid**  $\text{Au}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{MoS}_4$ . Aus Goldchloridlsg. fällt Vierfachschwefelmolybdänkalium einen Niederschlag, der feucht dunkelbraun ist, beim Trocknen unter Zersetzung sich gelb, metallglänzend färbt (Berzelius, P. A. 7. 277).

**Goldwolframtrisulfid**  $\text{Au}_4\text{S}_6 \cdot 3\text{WS}_2$ . Dreifachschwefelwolframkalium gibt mit Goldchlorid ein durchsichtiges, dunkelbraunes Gemisch, das nach einigen Tagen einen durchsichtigen, sich an der Luft schwärzenden Niederschlag absetzt (Berzelius, P. A. 7. 277).

**Aurothiosulfat**. Aurohyposulfit  $\text{Au}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3(\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3) + \text{H}_2\text{O}$  durch Behandeln von unterschwefligsaurem Goldoxydulbaryt mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Fordos und Gélis, A. ch. [3] 13. 394; A. 56. 252; Fehling, Handwörterbuch d. Ch. III. 491).

**Auronatriumthiosulfat**  $\text{Au}_2\text{Na}_6(\text{S}_2\text{O}_3)_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Zur Darstellung wird eine Lsg. von 1 Thl. neutralem Goldchlorid in 50 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  unter Umrühren mit einer Lsg. von 3 Thln. Natriumthiosulfat versetzt, bis die anfangs rothe Flüss. wieder farblos geworden, und hieraus durch absoluten Alk. das Doppelsalz, das durch wiederholtes Auflösen in  $\text{H}_2\text{O}$  und Fällen mit absolutem Alk. gereinigt wird, gefällt:  $8(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) + \text{Au}_2\text{Cl}_6 = \text{Au}_2\text{Na}_6(\text{S}_2\text{O}_3)_4 + 2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6) + 6\text{NaCl}$ . Farblose Nadeln, in  $\text{H}_2\text{O}$  llösl., in absolutem Alk. unlösl., schmeckt süß. Verliert bei 150 bis 160° ohne Zersetzung 6 bis 7%  $\text{H}_2\text{O}$ , bei stärkerem Erhitzen wird Au unter Bildung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  abgeschieden.  $\text{H}_2\text{S}$  und Schwefelalkalien geben in der Lsg. einen braunen Niederschlag. J liefert in verd. Lsg. Goldjodür und Natriumtetrathionat.  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sind

ohne Einwirkung,  $\text{HNO}_3$  bewirkt unter Stickoxydentwicklung und Bildung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Abscheidung von Au (Fordos und Gélis, A. ch. [3] 13. 394; A. 56. 252; Jochum, Ch. C. 1885. 642).

**Aurokaliumsulfid**  $\text{Au}_2\text{SO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_3 + x\text{H}_2\text{O}$  (?) durch Zersetzen von reinem, schwefligsaurem Goldoxydulbaryt mit wässerigem  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Feine, weisse Nadeln, die beim Trocknen gelblich werden, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., in Alk. unlösl. sind (Haase, Z. 1869. 535 und „Einwirkung von  $\text{SO}_2$  auf Goldchlorid“. Rostock 1869).

**Auronatriumsulfid**  $\text{Au}_2\text{SO}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Behandeln von Goldchloridlsg. mit einer erw., mit  $\text{NaOH}$  versetzten, konz. Lsg. von Natriumsulfid. Man setzt zu einer fast siedenden, alkalischen Lsg. von Goldoxydnatron Natriumbisulfid. Durch Einleiten von  $\text{SO}_2$  in konz., stark alkalisches Goldoxydnatron bei 40 bis 50°. Beim Zersetzen von Aurobaryumsulfid durch eine unzulängliche Menge von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Füllen mit absolutem Alk. und Trocknen im Vakuum. Feucht, hellorangeroth, nach dem Trocknen etwas dunkler, zersetzt sich allmählich an der Luft, Anwesenheit von überschüssigem  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , sowie von  $\text{SO}_2$  machen es beständiger. Aus solchen Lsgn. fällt Alk. zuerst völlig farblose Nadeln, die bei weiterem Verdunsten purpurroth werden. Stärkere Säuren fällen unter Entwicklung von  $\text{SO}_2$  Au,  $\text{H}_2\text{S}$  gibt erst nach Zusatz von  $\text{HCl}$  einen Niederschlag von Schwefelgold, Baryumchlorid fällt das entsprechende Baryumsalz,  $\text{AgNO}_3$  gibt einen weissen, schnell gelb werdenden, Bleisalze ebenfalls einen weissen, sich später roth färbenden Niederschlag. Lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , unlösl. in Alk. (Haase, „Einwirkung von  $\text{SO}_2$  auf Goldchlorid“. Rostock 1869. 14; vergl. auch Himly, A. Pharm. 59. 96; Chronik d. Univers. Kiel 1867. 5. 45).

**Auroammoniumsulfid**  $(\text{Au}_2\text{SO}_3)_5 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot 6\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  oder  $(\text{Au}_2\text{SO}_3)_5 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot 10\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Zu einer gelinde erw. Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  in konz.  $\text{NH}_3$  gibt man eine möglichst neutrale Goldchloridlsg. Das erhaltene Salz wird mit verd.  $\text{NH}_3$  gewaschen und im Vakuum getrocknet. Flache, reguläre, sechsseitige Tafeln von schneeweissem Seidenglanz, in kaltem  $\text{NH}_3$  wösl., beim Erwärmen leichter lösl., scheidet beim Sieden der Lsg. Au ab, Säuren entwickeln  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , feuchte Luft färben das Salz schwarz (Haase, „Einwirkung von  $\text{SO}_2$  auf Goldchlorid“. Rostock 1869; Z. 1869. 535; J. 1869. 292).

**Schwefligsaures Goldoxydulammoniakoxyd** (?) findet sich in den Mutterlaugen des eben beschriebenen Salzes und wird bei der Zersetzung des entsprechenden Baryumsalzes mit Ammoniumkarbonat erhalten (Haase l. c.).

**Aurobaryumsulfid**  $\text{Au}_2\text{SO}_3 \cdot 3\text{BaSO}_3 + x\text{H}_2\text{O}$  durch Behandeln des entsprechenden Natriumsalzes mit  $\text{BaCl}_2$ . Amorpher, purpurrother Niederschlag, der durch Alkalikarbonate zersetzt wird (Haase, J. 1869. 535).

**Aurobaryumhyposulfid** bildet sich beim Vermischen des Natriumsalzes mit  $\text{BaCl}_2$  (Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1035).

**Aurosulfat**  $\text{AuSO}_4$  entsteht beim Erhitzen von Goldschwamm mit Jodsäure und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 300° (Prat, C. r. 70. 840; Ch. C. 1870. 686). Beim schnellen Eindampfen von Aurylsulfatlsg. bei 250° (Schottländer, A. 217. 312; J. 1883. 425). Scharlachrothe, stark glänzende Prismen.

**Aurikaliumsulfat**  $\text{Au}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot 5\text{K}_2\text{SO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Eintropfen von Kaliumsulfit in eine alkalische Lsg. von Goldoxyd oder -chlorid; schöne, gelbe Nadeln, die in alkalischen Flüss. unlösl. sind; werden durch  $\text{H}_2\text{O}$ , besonders beim Kochen, und durch Säuren in  $\text{SO}_2$  und Au zersetzt; organische Substanzen zeigen gleiche Einwirkung. Getrocknet lässt sich das Salz lange aufbewahren, zersetzt sich schliesslich aber auch in zugeschmolzenen Röhren (Frémy, A. ch. [3] 31. 485; A. 79. 46).

**Aurisulfat** (?) durch Lösen von Goldoxyd in kalter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Pelletier, Gmelin-Kraut, 6. Aufl. III. 1014; Allen, Ch. N. 25. 85; Ch. C. 1872. 308). Durch Behandeln von feinvertheiltem Au mit heisser, konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Zusatz von etwas  $\text{HNO}_3$  (Reynolds, Ch. N. 10. 167; J. 1864. 286; Spiller, Ch. N. 10. 173; J. 1864. 286). Beim Erhitzen von feinvertheiltem Au mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{KMnO}_4$  (Allen l. c.). Roth, schwierig kryst. (Pratt l. c.).

**Aurikaliumsulfat**  $\text{AuK}(\text{SO}_4)_2$  oder  $\text{Au}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  durch Auflösen von 1 Thl.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  in 10 Thln. Aurylsulfatlsg. unter Erwärmen und Eindampfen bei  $200^\circ$  (Schottländer, A. 217. 312; J. 1883. 425, 433 bis 434).

**Goldkohlenstoffsulfid**  $\text{Au}_2\text{S}_3\text{CS}_2$  durch Behandeln von Chlorgoldlsg. mit Calciumsulfokarbonat. Nach dem Trocknen schwarzer Körper, der bei Dest. S, Au und C liefert (Berzelius, Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1014).

**Saures Aurylsulfat**  $\text{AuOHSO}_4$  durch Erhitzen des Aurylnitrates mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf  $200^\circ$ . Gelbes Pulver (Schottländer, A. 217. 312; J. 1883. 425).

## Gold und Stickstoff.

**Goldstickstoff** erhält man am —Pol als schwarzen Körper, wenn man ein Gemisch von  $\text{AuCl}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. der Elektrolyse unterwirft (Grove, Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1023).

**Salpetersäureaurinitrat**  $\text{Au}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{HNO}_3$ . Man löst Goldhydroxyd durch anhaltende Digestion bei  $70$  bis  $80^\circ$  in 3 Thln.  $\text{HNO}_3$  (96 bis 97%). Octaëder, SG. 2,84, bildet mit den lösl. Nitraten einwerthiger Metalle.  $\text{NaNO}_3$  ausgenommen, zwei Reihen von Doppelsalzen, normale  $\text{RAu}(\text{NO}_3)_4$  und saure  $\text{RHAu}(\text{NO}_3)_6$  (Schottländer, Dissert. Würzburg 1884; J. B. 1883. 425 und 433).

**Salpetersäureaurinitratkaliumnitrat**  $\text{HNO}_3\text{Au}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{KNO}_3$  (?) durch Auflösen von 1 Thl. Goldnitrat und 2 Thln.  $\text{KNO}_3$  in  $\text{HNO}_3$  vom SG. 1,4. Blassgelbe, tafelförmige Kryst.

**$2\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$**  durch Erhitzen von Salpetersäureaurinitrat auf dem Wasserbade; feines, schön rothbraunes Pulver (Schottländer l. c.).

**Aurylnitrat**  $5(\text{AuO} \cdot \text{NO}_3) - \text{H}_2\text{O}$  durch Verdunsten der Lsg. von Aurihydroxyd in  $\text{HNO}_3$  vom SG. 1,40 im luftverdünnten Raume über Aetzkalk (Schottländer l. c.).

**Aurinitrat** (?). Durch  $\text{FeSO}_4$  frischgefälltes Au löst sich in konz.  $\text{HNO}_3$  (Bergm. Opusc. 3. 356). Feinvertheiltes Au löst sich in rauchender  $\text{HNO}_3$  mit gelber Farbe (Tennant, Schw. J. 1. 307). Die so

erhaltenen Lsgn. setzen beim Eindampfen erst Goldoxyd und zuletzt ein schwarzes Gemenge von Oxyd und Au ab (Allen, Ch. N. 25. 85; Ch. C. 1872. 308).

## Gold und Phosphor.

**Goldphosphid**  $\text{AuP}$  entsteht durch Einwirken von trockenem Phosphorwasserstoff auf eine ätherische Lsg. von  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem Goldchlorid (Cavazzi, G. 15. 40).

**$\text{Au}_4\text{P}_6$**  entsteht bei gelindem Erhitzen von Au in P-Dampf. Grauer Körper vom SG. 6,67, der in stärkerer Hitze wieder allen P abgibt.  $\text{HCl}$  ist ohne Einwirkung,  $\text{HNO}_3$  liefert Metall und Phosphorsäure (Schrötter, Wien. Akad. Ber. J. 1849. 247).

**Aurinatriumpyrophosphat** bildet sich beim Behandeln von Goldchlorid mit Natriumpyrophosphat; findet bei der galvanischen Vergoldung Verwendung (Persoz, A. ch. [3] 20. 315; J. 1847/48. 352).

## Gold und Arsen.

**Goldarsenür**  $\text{Au}_2\text{As}$  bildet sich bei der Reduktion von Goldchlorid mit As; tiefroth, gibt mit As unter KCN umgeschmolzen gelbes  $\text{Au}_4\text{As}_3$  vom SG. 16,2 (Lindbom, Bl. [2] 29. 416; J. 1878. 322).

**Goldarsensulfid**  $2\text{Au}_2\text{S}_3 + 3\text{As}_2\text{S}_3$  (?) entsteht durch Füllen von Goldchlorid mit einer Lsg. von Natriumarsensulfid (Thomson). Der anfangs gelbe Niederschlag gibt nach dem Trocknen ein dunkelbraunes Pulver (Berzelius, Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1038; Fehling, Handwb. III. 497).

**Goldarsenpersulfid**  $\text{Au}_2\text{S}_3 \cdot \text{As}_2\text{S}_3$  (?) als dunkelbrauner Niederschlag beim Füllen einer Goldlsg. mit Natriumarsenpersulfid erhalten, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl.

**$\text{AuS}_3 \cdot \text{AsS}$**  durch Fällung einer Goldlsg. mit Fünffachschwefelarsennatrium (Berzelius, Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1038).

## Gold und Antimon.

**Goldantimon**  $\text{AuSb}$ . Beim Zusammenschmelzen von Au mit Sb. Weiss, sehr spröde, leicht pulverisirbar. SG. 11,13.  $\text{HCl}$  ist ohne Einwirkung, in Königswasser lösl. (Christofle, Sur les combin. de l'Antimoine. Göttingen 1863). 9 Thle. Au und 1 Thl. Sb geben eine spröde Masse mit porzellanähnlichem Bruch (Hatchett, Legirungen des Goldes. A. Gehl. 4. 50).

**Auroantimoniat** (?). Goldchloridlsg. gibt mit einer Lsg. von Antimonoxyd in  $\text{NaOH}$  einen schwarzen, beim Kochen beständigen Niederschlag (Gmelin-Kraut, 6. Aufl. III. 1038).

## Gold und Kohlenstoff.

**Goldcyanür**, Aurocyanid, Cyangold  $\text{AuCN}$ ; MG. 222,62; 100 Thle. enthalten 88,33 Au, 11,67 CN. Bei der Zersetzung von Goldcyanid, bei Einwirkung von  $\text{HCN}$  auf Goldhydroxyd, durch Erwärmen von Kaliumaurocyanid mit  $\text{HCl}$  auf  $50^\circ$ . Das abgeschiedene Cyanür kann durch Eindampfen zur Trockene, Auswaschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  unter Ausschluss von Licht rein erhalten werden (Himly, A. 42. 157, 337). Durch Wechselzersetzung von  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  und  $\text{AuCl}_3$  (Desfosses, N. J. de pharm. 4. 385). Gelbe, mikroskopische, sechsseitige Tafeln, geruchlos, trocken luftbeständig, feucht im Licht sich grünlich färbend, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk. und Ae. Verd. Säuren,  $\text{H}_2\text{S}$  sind ohne Einwirkung. Schwefelammonium löst es langsam, ebenso lösl. beim Erwärmen in  $\text{KOH}$ ,  $\text{NH}_3$  und unterschwefligsaurem Alkali. Zersetzt sich beim Erhitzen in Au und CN.

**Kaliumaurocyanid**  $\text{AuCN} \cdot \text{KCN}$  entsteht durch Lösen von Goldcyanür, Knallgold oder feinvertheiltem Au in  $\text{KCN}$ ; farblose, rhombische Octaëder, von salzig-süßlichem, metallischem Geschmack, lösl. in 7 Thln. kaltem und  $\frac{1}{2}$  Thl. kochendem  $\text{H}_2\text{O}$ , wösl. in Alk., unlösl. in Ae. Säuren fallen in der Kälte langsam, rascher beim Erhitzen Goldcyanür, ebenso J und  $\text{HgCl}_2$ . Verbindet sich direkt mit Br, Cl und J (Himly, A. 42. 157; Lindbom, Bl. 29. 416; vergl. Glassford und Napier, Edinb. Phil. Mag. 25. 56; Jewreinoff, Ph. C. 1844. 250). Kaliumaurocyanid löst J unter Bildung von  $\text{AuCN} \cdot \text{J}_2 \cdot \text{KCN}$ . Das Additionsprodukt wird durch Cl und Br zerlegt unter Bildung der analogen Verbindungen  $\text{AuCN} \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{KCN}$  und  $\text{AuCN} \cdot \text{Br}_2 \cdot \text{KCN}$  (Blomstrand, J. pr. [2] 3. 213). Viele Metallsalze, wie  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{AgNO}_3$  etc. fällen Kaliumgoldcyanür.

**Natriumaurocyanid**  $\text{AuCN} \cdot \text{NaCN}$ . Darstellung wie beim Kaliumsalz (Lindbom, Bl. 29. 416).

**Ammoniumaurocyanid**  $\text{Au}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_4\text{CN}$  entsteht durch Behandeln des entsprechenden Kaliumsalzes mit Ammoniumsulfat. Ausfällen des Kaliumsulfates mit Alk. und Eindampfen. Farblose, kleine Kryst., in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. lösl., zerfällt bei 150 bis  $200^\circ$  in  $\text{NH}_4\text{CN}$  und  $\text{AuCN}$  (Lindbom, B. 1877. 1725; Himly, A. ch. 42. 157). Wegen seiner starken antiseptischen Wirkung hat es zur Bekämpfung der Milzbrandbacillen Anwendung gefunden (Behring, Z. f. Hyg. 1889. 467).

Lindbom stellte aus dem Goldcyanür nachfolgende Doppelsalze dar:

**Calciumaurocyanid**  $(\text{AuCN})_2 \cdot \text{Ca}(\text{CN})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

**Strontiumaurocyanid**  $(\text{AuCN})_2 \cdot \text{Sr}(\text{CN})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

**Baryumaurocyanid**  $(\text{AuCN})_2 \cdot \text{Ba}(\text{CN})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

**Cadmiumaurocyanid**  $(\text{AuCN})_2 \cdot \text{Cd}(\text{CN})_2$ .

**Zinkaurocyanid**  $(\text{AuCN})_2 \cdot \text{Zn}(\text{CN})_2$ .

**Kobaltaurocyanid**  $(\text{AuCN})_2 \cdot \text{Co}(\text{CN})_2$ ; diese Verbindungen bilden mit Cl, Br und J Chloro-, Bromo- und Jodo-Verbindungen, z. B.:

**Calciumaurobromocyanid**  $(\text{AuCN} \cdot \text{Br}_2)_2 \cdot \text{Ca}(\text{CN})_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ ,

**Calciumaurojodocyanid**  $(\text{AuCN} \cdot \text{J}_2)_2 \cdot \text{Ca}(\text{CN})_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ ,

**Strontiumaurochlorocyanid**  $(\text{AuCN} \cdot \text{Cl}_2)_2 \cdot \text{Sr}(\text{CN})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ .

**Strontiumaurobromocyanid**  $(\text{AuCN} \cdot \text{Br}_2)_2 \cdot \text{Sr}(\text{CN})_2 + x\text{H}_2\text{O}$ ,



**Strontiumaurojodocyanid**  $(\text{AuCN} \cdot \text{J}_2)_2 \cdot \text{Sr}(\text{CN})_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ ,

**Baryumaurochlorocyanid**  $(\text{AuCN} \cdot \text{J}_2)_2 \cdot \text{Ba}(\text{CN})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ ,

**Baryumaurobromocyanid**  $(\text{AuCN} \cdot \text{Br}_2)_2 \cdot \text{Ba}(\text{CN})_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ ,

**Baryumaurojodocyanid**  $(\text{AuCN} \cdot \text{J}_2)_2 \cdot \text{Ba}(\text{CN})_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ ,

**Zinkaurochlorocyanid**  $(\text{AuCN} \cdot \text{Cl}_2)_2 \cdot \text{Zn}(\text{CN})_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  etc.

(Lindbom, Bl. 29. 146; Blomstrand, J. pr. [2] 3. 213; Beilstein, Handb. I. 1130).

**Goldcyanid**, Auricyanid  $\text{Au}(\text{CN})_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (?) oder  $\text{Au}(\text{CN})_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  aus dem Kaliumdoppelcyanid mit  $2\text{HFl} \cdot \text{SiFl}_4$  oder überhaupt mit einer stärkeren Säure (Himly, A. 42. 337), aus dem Silbersalz mit  $\text{HCl}$  ohne Erwärmen abgeschieden; das Filtr. wird über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdunstet. Grosse, farblose Blättchen, luftbeständig, in  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk. und Ae. lösl., beim Verdampfen dieser Lsg. wird das Goldcyanid zersetzt. S.  $50^\circ$ . Bei stärkerem Erhitzen zerfällt es in Au und CN (Rammelsberg, P. A. 42. 133). Findet beim galvanischen Vergolden Anwendung.

**Kaliumauricyanid**, Kaliumgoldcyanid  $\text{Au}(\text{CN})_3 \cdot \text{KCN} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  bildet sich, wenn eine Lsg. von neutralem Goldchlorid allmählich zu einer heissen, konz. Lsg. von KCN gesetzt wird. Kryst. in farblosen Tafeln, lösl. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$ , wenig in Alk. Verliert alles  $\text{H}_2\text{O}$  erst bei  $200^\circ$ , zerfällt bei weiterem Erhitzen in CN und  $\text{AuCN} \cdot \text{KCN}$ . Cl und Br wirken nicht ein, mit J entsteht  $\text{AuCN} \cdot \text{KCN} \cdot \text{J}_2$  (Lindbom, Bl. 29. 416; Himly, A. 42. 337). Wird zum galvanischen Vergolden verwandt.

**Kaliumaurichlorocyanid**  $\text{AuCN} \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{KCN} + \text{H}_2\text{O}$  (?) und

**Kaliumauribromocyanid**  $\text{AuCN} \cdot \text{Br}_2 \cdot \text{KCN} + 3\text{H}_2\text{O}$  entstehen durch Einwirkung von Cl bzw. Br auf Kaliumgoldcyanid.

**Kaliumaurijodocyanid**  $\text{AuCN} \cdot \text{J}_2 \cdot \text{KCN} + \text{H}_2\text{O}$  durch Auflösen von J in Kaliumgoldcyanür (Lindbom l. c.; Blomstrand, J. pr. [2] 3. 213).

**Ammoniumauricyanid**  $\text{AuCN} \cdot \text{NH}_4\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$ ; 100 Thle. enthalten 81,58 AuCN, 13,07  $\text{NH}_4\text{CN}$ , 5,35  $\text{H}_2\text{O}$ . Durch Sättigen von  $\text{NH}_4\text{CN}$  mit Goldhydroxyd, Eindampfen auf dem Wasserbade, Behandeln mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Verdunstenlassen. Grosse Tafeln, in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. lösl., in Ae. fast unlösl., verliert bei  $100^\circ$  das  $\text{H}_2\text{O}$  und zersetzt sich bei höherer T. (Himly, A. 42. 337).

**Calciumauricyanid** (?) soll sich nach Fehling (Handwb. III. 484) durch Fällung von Goldcyanid mit  $\text{CaCl}_2$  bilden.

**Silberauricyanid**  $\text{Au}(\text{CN})_3 \cdot \text{AgCN}$  (?) durch Füllen des Kaliumgoldcyanids mit  $\text{AgNO}_3$ . Gelblicher Niederschlag, der lichtempfindlich ist, in  $\text{HNO}_3$  unlösl., in  $\text{NH}_3$  lösl.

**Kobaltauricyanid**  $(\text{Au}[\text{CN}]_2)_2 \cdot \text{Co}(\text{CN})_2 + 9\text{H}_2\text{O}$  (Lindbom, B. 1877. 1726).

**Kaliumaurosulfocyanid**  $\text{AuCNS} \cdot \text{KCNS}$ . Man vermischt eine auf  $80^\circ$  erw. Lsg. von KCNS mit kleinen Mengen von neutralem Goldchlorid. Lange, strohgelbe, abgestumpfte Prismen, die über  $100^\circ$  schmelzen und sich in S,  $\text{CS}_2$ , Au und KCNS zersetzen (Cleve, J. pr. 94. 14).

**Kaliumaurisulfocyanid**  $\text{Au}(\text{CNS})_3 \cdot \text{KCNS}$  durch Vermischen einer mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  neutralisirten Goldchloridlsg. mit überschüssigem KCNS. Wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt, in Alk. und Ae. lösl., erstere Lsg. setzt beim Vermischen mit  $\text{HCl}$  nach einiger Zeit kupferrothe Nadeln ab (Cleve, J. pr. 94. 14; Skey, J. 1874. 300).

**Natriumaurisulfocyanid**  $\text{Au}(\text{CNS})_3 \cdot \text{NaCNS}$ . Aus konz. Lsg. von Natriumgoldchlorid fällt Rhodanammonium einen hellorangen Niederschlag (Kern, Ch. N. 33. 243; J. 1876. 319).

**Silberaurosulfocyanid**, Goldsilberrhodanür  $\text{AuCNS} \cdot \text{AgCNS}$  (?) durch Behandeln von Kaliumgoldsulfocyanür mit  $\text{AgNO}_3$  (Cleve, J. pr. 94. 14).

## Gold und Silicium.

**Siliciumgold.** Au mit 3% Si ist schmutziggelb, mit 10% und mehr grau und sehr spröde (Winkler, J. pr. 91. 193; Ch. C. 1864. 777).

Ueber das durch Gold gefärbte Glas siehe Glas.

**Arsensiliciumgold**, erhalten durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile unter Kryolithdecke; grau, spröde, kryst. (Winkler, J. pr. 91. 208; J. 1864. 210).

## Gold und Zinn.

**Goldpurpur.** Cassius' Goldpurpur, ein von Andreas Cassius in Leyden und dessen Sohn beschriebener Niederschlag, der in wässriger Goldchloridlsg. durch Zinnoxidul oder ein Gemenge von Zinnoxidul und Oxyd entsteht. Reines Zinnchlorür liefert mit konz. Goldlsg. einen braunen Niederschlag von Goldzinn, nur bei sehr starker Verdünnung entsteht Purpur (Berzelius l. c.). Gleiches Verhalten zeigt eine sehr verd., möglichst neutrale Lsg. von  $\text{SnCl}_2$ ; durch Erwärmen mit überschüssiger Goldlsg., sowie durch  $\text{HNO}_3$  kann der so erhaltene Niederschlag in Purpur umgewandelt werden. Nach Knafel (D. 168. 191; J. 1863. 289) beruht die Bildung des Purpurs auf Reduktion des Goldchlorids zu Au unter gleichzeitiger Bildung von Zinnchlorid:  $2\text{AuCl}_3 + 3\text{SnCl}_2 = 2\text{Au} + 3\text{SnCl}_4$  (?). Die Gegenwart von Säuren, Salzen, wie  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  beeinträchtigt resp. verhindert die Bildung von Purpur ganz.

**Darstellung.** Behandeln von Goldchloridlsg. mit der Lsg. eines Zinnoxidulsalzes oder mit der gemischten Lsg. eines Zinnoxidul- und Oxydsalzes (Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1041). Behandeln von Zinnsesquioxidhydrat mit Chlorgoldlsg. (Fuchs, Kastn. Arch. 23. 368). Kochen von Goldoxydul mit wässerigem, zinnsaurem Kalium (Figuier, C. r. 18. 813; A. ch. [3] 11. 336). Durch Einwirkung von oxydirenden Mitteln auf Legirungen von Au und Sn (Meriadieu, A. ch. 34. 147; N. Fr. 15. 2, 30; Gay-Lussac, A. ch. 34. 396; Sarzeau, J. pharm. [2] 3. 373). Vermischen von sehr feinvertheiltem Au mit frischgefälltem Zinnhydroxyd (Knafel, D. 168. 191; J. 1863. 289). Behandeln von Zinnspähen mit Goldchloridlsg. (Pelletier, A. ch. 15. 5). Versetzen von wässerigem  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  mit  $\text{SnCl}_2$ , bis die gelbe Farbe in Blassgrün übergegangen, und Fällung einer Goldlsg. mit diesem Gemisch (Fuchs, J. pr. 5. 318); *genauere* Vorschrift nach Capaun (J. pr. 22. 152). 1 Thl. wässriger

Lsg. von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  vom SG. 1,54 und 3 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$ , hierzu Lsg. von 1 Thl. Zinnsalz in 6 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ , bis das Gemisch grünlich geworden ist, dann noch 6 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$ . Diese Lsg. wird zu einer möglichst säure-, vor Allem von  $\text{HNO}_3$  freien Goldchloridlsg. (1 Thl. Au:360  $\text{H}_2\text{O}$ ) zugesetzt. Man erhält von 100 Thln. Au 312,5 Thle. trockenen Purpur. Durch Erwärmen von 10 Thln. Pinksalz mit 1,07 Thle. Stanniol und 40 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  bis zur Lsg. des Sn, Hinzufügen von 140 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  und Eingiessen der Lsg. in eine möglichst säurefreie Goldlsg. von 1,34 Thln. Au in 480 Thle. Flüss. (Bolley, A. 39. 244). Darstellung nach Bohlen (A. Pharm. 57. 277). Um das schnelle Absetzen des Purpurs zu beschleunigen, werden die verschiedensten Vorschläge gemacht (Buisson, J. pharm. 16. 629; Lentin, Schw. J. 3. 30; Lampadius, J. techn. Chem. 16. 347; Figurier, A. ch. [3] 11. 336; Lüdersdorf, Verh. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbeleisses in Preussen 1838. 228; Otto, Lehrb. 1860. 3. 905). Ueber Darstellung von Purpur in verschiedenen Nüancen hell, dunkel, rosa, rothviolett siehe Wächter (A. 68, 116), Golfier, Besseyre (A. ch. 54. 40).

Eigenschaften. Je nach der Darstellungsweise verschieden gefärbtes Pulver, in feuchtem Zustande dunkelbraun oder dunkelpurpurroth, nach dem Trocknen braun. Frisch gefällt bei 300facher Vergrößerung amorph, nimmt lufttrocken beim Drücken Metallglanz an (Berzelius, P. A. 22. 306; Fischer, D. 182. 31 und 129; J. 1866. 265), enthält nach Müller (J. pr. [2] 30. 252) und Debray (C. r. 100. 1035) metallisches Au. Verliert lufttrocken bei  $100^\circ$  8,2%  $\text{H}_2\text{O}$ , bei  $120^\circ$  0,2% und beim Glühen 5,2% (Fischer l. c.; Berzelius l. c.). Nach Berzelius tritt beim Glühen Farbenveränderung ein, nach Fischer nicht, zeigt aber nach dem Glühen unter dem Mikroskope anders gefärbte Gemengetheilchen,  $\text{HNO}_3$  entzieht dem Glührückstand Au,  $\text{HCl}$  ist ohne Wirkung. Beim Schmelzen mit  $\text{KNO}_3$  liefert der Purpur zinnsaures Kali und Zinngoldlegirung (Berzelius l. c.); durch  $\text{SnCl}_2$  und reduzierende Flüss. wird er geschwärzt (Desmarest, J. pharm. 17. 219), löst sich in Königswasser (Fischer l. c.; Buisson, J. pharm. 16. 629), kochende  $\text{HNO}_3$  macht die Farbe lebhafter, ebenso kochende verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KOH}$  ist ohne Einwirkung,  $\text{Hg}$  entzieht kein Au. Gibt mit 4 Thln.  $\text{PbO}$  und 1 Thl. Borax zusammengeschmolzen ein violettes Glas, das bei Zusatz von viel  $\text{KOH}$  sich roth färbt. In wässrigem  $\text{NH}_3$  ist der Purpur lösl., wird aus der roth gefärbten Flüss. durch Säure wieder ausgeschieden (Proust, J. Phys. 62. 131), nach dem Trocknen oder Gefrieren in  $\text{NH}_3$  nicht mehr lösl. Die empirische Zusammensetzung ist verschieden, je nach der Darstellungsweise, über die rationelle Zusammensetzung gehen die Ansichten nicht unwesentlich auseinander.

	Proust	Berzelius	Buisson	Gay-Lussac	Oberkampff	
					1	2
Au . . . .	24	28,2	28,5	28,53	39,82	20,58
$\text{SnO}_2$ . . . .	76	64,0	65,9	63,56	60,18	79,42
$\text{H}_2\text{O}$ . . . .	—	7,6	—	7,56	—	—
Cl . . . .	—	—	5,2	Spur $\text{N}_2\text{O}_5$	—	—
	100	99,8	99,6	99,65	100,00	100,00

	Figuier		Fischer			
	1	2	1	2	3	4
Au . . . .	42,68	43,06	38,00	27,38	36,50	31,5
SnO <sub>2</sub> . . . .	48,69	48,70	48,05	58,38	49,00	55,0
H <sub>2</sub> O . . . .	—	—	13,60	14,24	13,25	13,5
Cl . . . .	—	—	—	—	—	—
	91,37	91,76	99,65	100,00	98,75	100,0

Anwendung. Zur Darstellung des Rubinglases (Kunkel, Fuss, J. f. pr. Ch. 1834. 440; P. A. 76. 556), zur Darstellung farbiger Emaille und in der Porzellanmalerei.

## Gold und Kalium.

**Goldkalium** beim Erhitzen von K mit Au; H<sub>2</sub>O nimmt aus der Verbindung KOH auf und lässt Au zurück. Zersetzt man Goldchlorür mit wässerigem KOH, so bleibt ein Theil des Goldoxyduls mit grüner Farbe gelöst (Davy, Berzelius, Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1027).

**Goldoxydkali** Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.K<sub>2</sub>O + 6H<sub>2</sub>O entsteht durch Schmelzen von KNO<sub>3</sub> in einer Goldröhre (Tennant, Schw. J. 1. 306); Goldhydroxyd, durch MgO aus Goldchloridlsg. oder durch H<sub>2</sub>O aus Auronitrat gefällt, löst sich beim Kochen in KOH, hieraus durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HNO<sub>3</sub>, nicht durch HCl fällbar (Pelletier, C. r. 18. 813; A. ch. [3] 11. 336). Kleine, schwach gelbgefärbte Nadeln, in H<sub>2</sub>O mit schwachgelber Farbe lösl. (Frémy, A. ch. [3] 31. 483; J. 1850. 434). Die Lsg. vergoldet Cu, Messing und Bronze (Elkington, P. A. 55. 160; Schubarth, J. pr. 11. 239). Bei gelindem Erhitzen zerfällt es in H<sub>2</sub>O, O und Au. Alle organischen Substanzen scheiden Au aus.

## Gold und Ammonium.

**Goldoxydulammoniak** entsteht beim Behandeln von Goldoxydul mit NH<sub>3</sub>. Violette, beim Erhitzen verpuffende Verbindung (C. 18. 813; A. ch. [3] 11. 336).

**Sesquiauroamin** Au<sub>3</sub>N.NH<sub>3</sub> (?). In H<sub>2</sub>O vertheiltes Goldoxydul wird durch konz. NH<sub>3</sub> sogleich tiefschwarz. Ist nicht explosiv (Figuier, A. ch. [3] 11. 336).

**Goldoxydammoniak**, Knallgold. Auroamidoamid AuNH.NH<sub>2</sub>. 3H<sub>2</sub>O. Man behandelt Goldoxyd mit NH<sub>3</sub>, Ammoniumsulfat, -nitrat oder -chlorid. Durch Fällen von Chlorgoldlsg. mit NH<sub>3</sub> oder (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, durch Behandeln der Lsg. von Goldoxyd in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HNO<sub>3</sub> mit NH<sub>3</sub>. Man füllt die Lsg. von Au in NH<sub>4</sub>Cl-haltender

$\text{HNO}_3$  mit  $\text{KOH}$  (Basilus Valentinus, Dumas, A. ch. 44. 167; Bergmann, Opusc. 2. 133; Scheele, ebend. 1. 102). Je nach der Darstellung grünes oder braungelbes Pulver, explodirt, wenn trocken, beim Reiben, durch Schlag oder den elektrischen Funken äusserst heftig, und zwar um so heftiger, je reiner es ist und je sorgfältiger es mit alkalischem  $\text{H}_2\text{O}$  ausgewaschen wurde; scharf detonirt es schon bei der Berührung. Beim Verpuffen auch des trockenen Knallgoldes wird nur ein Theil in  $\text{Au}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt, der andere wird unzersetzt umhergeschleudert. Beim schnellen Erhitzen auf  $143^\circ$  verpufft es, erw. man zuerst einige Zeit auf  $130^\circ$  und dann auf  $160^\circ$ , so zersetzt es sich allmählich. Durch Beimischen indifferenter Substanzen wie Metalloxyde etc., wird die Explosivität herabgemindert bezw. ganz aufgehoben.  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SnCl}_2$  bewirken Zersetzung, letzteres unter Bildung von Goldpurpur; mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zum Sieden erh. wird  $\text{Au}$  unter Bildung von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  abgeschieden, kochende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst etwas Knallgold, aus dieser Lsg. wird es durch  $\text{KOH}$  wieder abgeschieden. Wird wie Goldhydroxyd verwendet.

## Gold und Baryum.

**Goldoxydbaryt.** Aus einer normalen Goldchloridlsg. fällt Barytwasser eine aus Goldoxyd und Baryt bestehende Verbindung; konz.  $\text{HNO}_3$  scheidet unter Bildung von Baryumnitrat  $\text{Au}$  ab (Pelletier, Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1035; A. ch. 15. 5 und 113).

## Gold und Magnesium.

**Goldoxydmagnesia** wird durch  $\text{MgO}$  beim Erhitzen aus einer neutralen Goldchloridlsg. gefällt (Pelletier, Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1036; A. ch. 15. 5 und 113).

## Gold und Aluminium.

Behandelt man eine Lsg., welche Aluminiumhydrat suspendirt enthält, mit Natriumacetat, Goldchlorid, Kaliumoxalat und erh. zum Sieden, so erhält man eine Art Goldpurpur, der sich mit  $\text{Hg}$  schütteln lässt, ohne seine Farbe einzubüssen (Debray, C. r. 75. 1025).

## Gold und Molybdän.

**Aurimolybdat.** Kaliummolybdat gibt mit Goldchloridlsg. einen gelben Niederschlag, der in  $\text{HCl}$  und  $\text{HNO}_3$  lösl., in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. ist (Richter, Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1037).

## Goldlegierungen.

**Wismuthgold.** 11 Thle. Au und 1 Thl. Bi liefern eine grünlich-gelbe, sehr spröde Legirung von feinkörnigem Bruch (Hatchet, Legirungen des Goldes; A. Gehl. 4. 50). Holzmann und von Matthiessen (P. A. 110. 21; J. 1860. 113) ermittelten die folgenden SG.:

$\text{Au}_2\text{Bi} = 14,844$ ( $16^\circ$ )	$\text{AuBi}_8 = 10,452$ ( $21,4^\circ$ )
$\text{AuBi} = 13,403$ ( $16,5^\circ$ )	$\text{AuBi}_{20} = 10,076$ ( $18,7^\circ$ )
$\text{AuBi}_2 = 12,067$ ( $16^\circ$ )	$\text{AuBi}_{10} = 9,942$ ( $21,2^\circ$ )
$\text{AuBi}_4 = 11,025$ ( $23^\circ$ )	$\text{AuBi}_{90} = 9,872$ ( $21,0^\circ$ )

Beim Abkühlen erfolgt sehr grosse Kontraktion, so dass das flüssige Innere die erstarrte Kruste durchbricht. Nach Schephard (Sill. Am. J. [2] 4. 280; J. 1847/48. 1153) soll Wismuthgold natürlich vorkommen.

**Goldzinn.** Die Goldzinnlegierungen sind sehr hart und spröde, ausgenommen diejenigen mit hohem Gehalt an Sn.  $\text{Au}_4\text{Sn}$  und  $\text{Au}_2\text{Sn}_3$ , sowie die mit dazwischenliegendem Au-Gehalt sind amorph,  $\text{AuSn}_2$  zeigt kryst. Struktur und körnigen Bruch,  $\text{Au}_2\text{Sn}_5$  und  $\text{AuSn}_6$  zeigen schon im Bruch vollständige Krystallspaltungsflächen (Matthiessen, P. A. 110. 21; J. 1860. 112). Durch geeignete Manipulationen beim Zusammenschmelzen kann man wohlgebildete Kryst. erzielen; die schönsten und grössten erhält man aus einer Lsg. mit 41% Au, sie besitzen die Farbe des Sn, sind oberflächlich durch Oxydation meist bronzefarbig angelaufen, spröde, zeigen den Sn-Schrei und besitzen die quadratischen Kombinationen der Formen  $oP$ ,  $2P_\infty$  und  $\frac{1}{2}P$  (Matthiessen und Bose, Lond. R. Soc. Proc. 11. 433; J. 1861. 316; Miller, Phil. Mag. 22. 263; Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1040). SG. der Goldlegierungen:

$\text{Au}_4\text{Sn} = 16,367$ ( $15,4^\circ$ )	$\text{AuSn}_3 = 9,405$ ( $23,7^\circ$ )
$\text{Au}_2\text{Sn} = 14,243$ ( $14,2^\circ$ )	$\text{AuSn}_4 = 8,931$ ( $24,6^\circ$ )
$\text{AuSn} = 11,833$ ( $14,6^\circ$ )	$\text{AuSn}_6 = 8,470$ ( $23,1^\circ$ )
$\text{Au}_2\text{Sn}_3 = 10,794$ ( $23,7^\circ$ )	$\text{AuSn}_9 = 8,118$ ( $22,4^\circ$ )
$\text{Au}_2\text{Sn}_1 = 10,168$ ( $23,7^\circ$ )	$\text{AuSn}_{15} = 7,801$ ( $22,8^\circ$ )
$\text{Au}_2\text{Sn}_5 = 9,715$ ( $22,4^\circ$ )	$\text{AuSn}_{50} = 7,441$ ( $22,9^\circ$ )

Beim Erstarren zeigen sie gewöhnlich Kontraktion (Holzmann, P. A. 110. 32; Matthiessen, P. A. 110. 190; Ch. C. 1860. 899; Laurie, Phil. Mag. 33. 94).

**Goldmagnesium** (Parkinson, (Chem. Soc. J. [2] 5. 117; J. 1867. 196).

**Goldzink.** Au lässt sich in den verschiedensten Verhältnissen mit Zn legiren; 60 Au und 1 Zn liefern eine spröde; 11 Au und 1 Zn eine hellgrüne, spröde Legirung vom SG. 16,937; 1 Au und 1 Zn eine sehr weisse, harte, politurfähige, sich an der Luft oxydirende; 1 Au und 2 Zn eine weisse, spröde, feinkörnige Legirung (Hellot, Gehlen, Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1039; Hatchet, Legirungen des Goldes, A. Gehl. 4. 50).

**Goldblei.** 11 Thle. Au liefern mit 1 Pb eine hellgelbe, sehr spröde, feinkörnige Legirung vom SG. 18,08, wie denn überhaupt ein Zusatz von Pb die Dehnbarkeit des Au beeinträchtigt; Essigsäure entzieht fast alles Pb (Bauer, B. 4. 449). SG. einiger Goldbleilegirungen:

$\text{Au}_1\text{Pb} = 17,013 \text{ (14,3}^\circ\text{)}$      $\text{AuPb}_3 = 12,737 \text{ (21,3}^\circ\text{)}$

$\text{Au}_2\text{Pb} = 15,603 \text{ (14,5}^\circ\text{)}$      $\text{AuPb}_4 = 12,445 \text{ (21,6}^\circ\text{)}$

$\text{AuPb} = 16,466 \text{ (14,3}^\circ\text{)}$      $\text{AuPb}_5 = 12,274 \text{ (19,4}^\circ\text{)}$

$\text{AuPb}_2 = 13,306 \text{ (22,1}^\circ\text{)}$      $\text{AuPb}_{10} = 11,841 \text{ (23,3}^\circ\text{)}$

(Matthiessen, P. A. 110. 21; Ch. C. 1860. 609).

**Goldmangan.** Glüht man Au mit Braunstein im Kohletiegel, so erhält man eine hellgelbgraue, sehr harte Legirung, die etwas hämmelbar ist und groben, schwammigen Bruch zeigt; das Au oxydirt sich leicht an der Luft (Hatchet l. c.).

**Goldeisen.** 11 Au und 1 Fe liefern eine gelblichgraue, harte, sehr dehnbare Legirung vom SG. 16,885 (Hatchet l. c.; Lewis, Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1046).

Die Güte des Stahles wird durch Au nicht verbessert, mehr als 4% machen ihn spröde (Faraday und Stodart, Bréant, Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1046).

**Goldkobalt.** Eine dunkelgelbe, sehr spröde Legirung liefern 18 Au und 1 Co (Hatchet l. c.).

**Goldnickel.** Gelbweiss, hart, sehr politurfähig, äusserst dehnbar, magnetisch (Lampadius, Schw. 10. 176).

**Molybdäugold.** 2 Au und 1 Mo bilden eine schwarze, spröde Masse (Hjelm, Gmelin-Kraut, Handb. 6. Aufl. III. 1037).

**Wolframgold.** Gelb, sehr strengflüssig (de Luyat, Gmelin-Kraut l. c.).

### Technisch wichtige Legirungen.

Au wird beim Zusammenschmelzen mit den eben behandelten Metallen meist härter, öfter auch spröder. Nur mit Cu und Ag kann das für praktische Zwecke zu weiche Au legirt werden, um ihm grössere Härte zu geben, ohne dass die Dehnbarkeit merklich beeinträchtigt wird.

**Goldkupfer.** Die Legirungen mit Cu heissen rothe Karatirung. Zur Darstellung schmilzt man das Au im Graphittiegel und fügt das leichtflüssigere Cu unter beständigem Umrühren zu, da das spezifisch schwerere Au sich leicht am Boden ansammelt. Borax und  $\text{KNO}_3$  dienen als Flussmittel. Das Cu muss absolut rein sein, da ein geringer Gehalt an Pb oder Sb die Legirung spröde und unbrauchbar macht. Das Cu macht das Au härter, leichter schmelzbar, allerdings auch etwas weniger dehnbar, die Farbe der Legirung hängt vom Cu-Gehalt ab und ist hochgelb bis roth. Die nach den Atomverhältnissen  $\text{Au}_3\text{Cu}$ ,  $\text{Au}_2\text{Cu}$ ,  $\text{AuCu}$  und  $\text{AuCu}_2$  bereiteten Legirungen sind, wenn beim Schmelzen die Bestandtheile gehörig gemischt waren, völlig homogen;  $\text{AuCu}$  und  $\text{AuCu}_2$  werden dies erst nach wiederholtem Umgiessen und Schmelzen (Levol, A. ch. [3] 39. 163; J. 1853. 730). Eine Legirung von 22 Thln. Gold auf 1 Thl. Cu hat ein SG. 17,157; bei 7 Thln. Au auf 1 Cu ist die Härte am grössten. Vollständig lässt sich das Cu

durch Schmelzen an der Luft aus der Legirung nicht entfernen, selbst dann nicht, wenn, wie bei der Kupellation, viel Pb zugefügt wird; es gelingt das erst, wenn gleichzeitig 3 Thle. Ag und 24 Thle. Pb auf 1 Thl. Goldkupfer zur Anwendung gelangen. Goldkupferlegirungen dienen zur Herstellung von Schmucksachen und Goldmünzen. Der Gehalt an reinem Au, der Feingehalt, wird gegenwärtig in den meisten Ländern nach Tausendsteln ausgedrückt, d. h. man gibt an, wieviel Milligramm Au in 1 g Legirung enthalten sind, früher geschah das in Karat, 18karätiges Au hat 0,750 Feingehalt. Au, welches den zur Verarbeitung vorgeschriebenen Feingehalt besitzt, nennt man Probelgold (or au titre, standard gold). Deutsche Goldmünzen sind 0,900 fein (Toleranz 0,002). Hannöversche Pistolen sind 0,895, Sovereigns 0,916, holländische Dukaten 0,982, österreichische 0,986 fein.

**Goldsilber** kommt in der Natur sehr häufig vor, besonders als güldisch Silber oder Elektrum: die künstliche Mischung wird die weisse Karatirung genannt. Durch Vermischen mit Ag wird Au ebenfalls härter und leichter schmelzbar, die Farbe geht von Blassgelb bald in Weiss über, die Dehnbarkeit wird am wenigsten durch Ag beeinträchtigt. 2 Au und 1 Ag liefern die härteste Legirung, 1 Au mit 3 bis 4 Ag zeigt bei schneller Abkühlung der Schmelze das Spratzen des reinen Ag (G. Rose, P. A. 23. 181); wird Au zu dem gleichen Gewicht geschmolzenen Ag gegeben, so entweicht unter heftigem Aufbrausen die vom Ag absorbierte Luft (Levol, C. r. 35. 63; J. 1852. 423). Eine ähnliche Erscheinung wird beim Eintragen von Ag in geschmolzenes Au beobachtet, weil das anfangs oben schwimmende Ag Gase, die es beim Umrühren wieder entweichen lässt, absorbiert (Levol, A. ch. [3] 39. 163; J. 1853. 731). Durch Zusammenschweissen von Gold- und Silberpulver kann ein damascirtes Metall erhalten werden (Fournet, A. ch. 75. 435). SG. einiger Goldsilberlegirungen:

$\text{Au}_6\text{Ag} = 18,401$ (13,3°)	$\text{AuAg}_2 = 13,432$ (14,3°)
$\text{Au}_1\text{Ag} = 17,540$ (12,3°)	$\text{AuAg}_1 = 12,257$ (14,7°)
$\text{Au}_2\text{Ag} = 16,354$ (13,0°)	$\text{AuAg}_6 = 11,670$ (13,1°)
$\text{AuAg} = 14,870$ (13,0°)	

Reine Goldsilberlegirungen werden selten verwendet, da die Farbe zu blass ist (Matthiessen, P. A. 110. 21; Ch. C. 1860. 609). Um jedoch Au von verschiedener Farbe zur Verzierung auf Goldarbeiten benutzen zu können, verwendet man grünes Gold 2 bis 6 Au und 1 Ag, blassgelbes Gold, Antikgold 1 Au und 2 Ag (Vaudry, Alliages d'or. Besançon 1875).

**Gold, Silber, Kupfer** ist die am häufigsten und am vielfachsten verwendete Legirung. Zur Anfertigung von Schmuckgegenständen bedient man sich ihrer fast ausnahmslos: die verschiedenen Legirungen hat man durch besondere Namen unterschieden:

1. Kronengold (41,667 bis 75 Au),
2. Joujougold 8,3 Au,
3. Nürnberger Gold 5,5 Au, 5,5 Ag und 89 Cu,
4. Shakde 1 bis 10 Au, 1 bis 10 Ag, 98 bis 80 Cu,
5. hochgelbes Gold: 4 Au, 3 Ag, 1 Cu oder 147 Au, 7 Ag und 6 Cu,
6. rothes Gold: 3 Au, 1 Ag und 1 Cu oder 10 Au, 1 Ag und 4 Cu,



7. hochrothes Gold: 1 Au, 1 Cu, 0,5 Ag,

8. Federgold: 16 Au, 2,66 Ag, 5,33 Cu (Vaudry l. c.), findet zur Herstellung von Schreibfedern Verwendung.

**Gold, Silber, Eisen** dient zu Verzierungen von Goldarbeiten. Blaues Gold 1 bis 2 Au, 1 Ag und 1 Fe (Heyl).

**Gold, Silber, Cadmium.** Eine hämmerbare, sehr dehnbare, meist grüne Legirung.

750 Au, 166 Ag und 84 Cd grün.

750 Au, 125 Ag und 125 Cd gelblichgrün (Vaudry l. c.).

**Gold, Silber, Kupfer, Cadmium.** Eine sehr dehnbare, geschmeidige Legirung, die sich gut zu Draht ausziehen lässt, gibt 746 Au, 114 Ag, 97 Cu und 43 Cd; grün (Vaudry l. c.; Abel, J. 1863. 724).

**Goldamalgam** kommt natürlich in Columbien, Californien und Victoria in Australien vor und bildet gelbweisse, metallisch glänzende, undurchsichtige, kugelige Körner und quadratische Kryst. vom SG. 15,47 (Sonnenschein, N. Jahrb. f. Min. 1854. 816), enthält ca. 60 Hg (Schneider, J. pr. 43. 317; Sonnenschein, Zeitschr. D. geol. G. 6. 243). Au verdichtet die Dämpfe von Hg und löst sich beim Erwärmen in Hg. Am schnellsten bildet sich Goldamalgam beim Hineinwerfen glühender Goldbleche in erw. Hg. Au, das mit einer dünnen Schicht Schwefelgold bedeckt ist, sowie mit  $\text{FeSO}_4$  und  $\text{HgNO}_3$  gefälltes amalgamirt sich nicht (Skey, J. 1870. 1070; 1871. 344), hierzu am besten geeignet ist das durch  $\text{As}_2\text{O}_3$  oder Amylalkohol reduzierte (Knafl, D. 168. 282; J. 1863. 288).  $\text{Au}_8\text{Hg}$  erhält man durch Lösen von 1 Au in 1000 Hg, Pressen durch Gensleder und Behandeln mit mässig warmer  $\text{HNO}_3$ ; bildet vierseitige, glänzende Prismen, die durch kochende  $\text{HNO}_3$  nicht zersetzt werden, verändert sich an der Luft nicht (Henry, Phil. Mag. [4] 9. 458; J. 1855. 419).  $\text{AuHg}_2$  ist kryst. SG. 15,412 (Crookewitt, J. 1847/48. 393). Löst man gefälltes Au in  $120^\circ$  warmem Hg, so scheidet sich beim Erkalten hartes  $\text{AuHg}_4$  ab (Crookewitt, J. pr. 45. 87).  $\text{AuHg}_6$  kryst. in vierseitigen Säulen, die in der Wärme schmelzen und beim vorsichtigen Erhitzen Au dendritisch hinterlassen.  $\text{AuHg}_{20}$  bildet bei längerem Erhitzen auf  $80^\circ$  Goldkrystalle (Knafl, D. 168. 282). Vollständig zersetzen sich die Amalgame erst bei Rothgluthitze, sie finden Verwendung zur Feuervergoldung und bei der Goldgewinnung (Extraktionsmethode).

Stavenhagen.

## Platin.

Pt; AG. 194,3; W. 2 und 4.

**Geschichtliches.** Platin (Platina ist das Diminutivum des spanischen Wortes Plata = Silber) wurde zuerst von Waston (Philos. Transactions 1750) als eigenthümliches Metall beschrieben, nachdem die erste Nachricht über dasselbe bereits 1736 durch Antonio de Ulloa nach Europa gebracht worden war. Wollaston fand 1803, dass in dem Platinerz. ausser Pt noch zwei demselben ähnliche Metalle, Pd und Rh. enthalten seien, Tennant entdeckte 1804 das Ir und Os und Claus 1845 das Ru. Eine genauere Kenntniss der Eigenschaften des Pt verdanken wir demnächst Wollaston, der u. a. die Darstellung von Platinblech durch Zusammenschweissen des Platinschwamms lehrte. Später haben u. a. Berzelius, Davy, Vauquelin, Döbereiner hervorragende Arbeiten zur Kenntniss der Pt-Verbindungen geliefert; das Gebiet der ammoniakalischen Platinbasen ist besonders durch die Arbeiten von Magnus, Gros, Reiset, Peyrone und Raewsky eröffnet worden.

**Vorkommen.** Pt findet sich in der Natur immer gediegen, aber meist, und zwar in wechselnden Mengen, legirt mit Fe, Pd, Rh, Ir, Os, Ru; ferner bilden Pb und Cu einen fast nie fehlenden Bestandtheil der Platinerze. Dieselben finden sich als kleine Körner, seltener grössere Stücke im Schuttlande oder bilden meist neben Au in Form von Pt-Sand einen Gemengtheil des Sandes von Flussbetten. Die grösste Ausbeute an Platinerz liefert das Uralgebirge (Nischney-Tagilsk, Garoblagodot u. a.). Weitere Fundstätten für Pt sind: die brasilianischen Provinzen Matto Grosso und Minas Geraës, Columbien, Mexiko, Borneo, der Goldsand von Kalifornien und vieler amerikanischer Flüsse, Rutherford County in Nord-Carolina, Canadien, Lappland. Kleinere Mengen Pt sind im Goldsande des Rheins, im Harz, in Frankreich, Spanien, Irland, Ohlaplan in Ungarn gefunden worden. Ausserdem scheint Pt, wenn auch nur in geringerer Menge, einen Bestandtheil mancher Mineralien (u. a. Fahlerz, Bournonit, Dolomit, Schwerspath, Spatheisenstein, Brauneisenstein) zu bilden. Nach Pettenkofer (P. A. 74. 316) ist sämmtliches Ag, welches nicht aus der Scheidung stammt,

Pt-haltig; ein von Rössler (A. 180. 240) untersuchtes Blicksilber enthielt 0,0058 Pt. Sehr häufige Begleiter des Platinerzes sind Titan-eisen und Chromeisenstein; G. Rose und Le Play stellten in Folge dessen die Ansicht auf, dass das ursprüngliche Gestein des uralischen Platinerzes ein Titaneisen und Chromeisenstein enthaltender Serpentin gewesen sei, welcher durch geologische Ereignisse zerstört und weg-gewaschen wurde, mit Zurücklassung der darin enthaltenen schweren Mineralien. Neuere Funde weisen auf ein Serpentin in Adern und Chromeisenstein enthaltendes Muttergestein hin, welches grosse Aehnlichkeit mit gewissen Meteoriten zeigt. Daubrée (C. r. 80. 707) nimmt in Folge dessen an, dass Pt, Fe und Cr im Platinerz ursprüng-lich metallisch vorhanden waren und letztere Metalle später unter dem Einfluss einer ungenügenden Oxydation bei erhöhter T. theilweise oxydirt wurden. Eine Stütze findet diese Ansicht durch ein von Terreil (C. r. 82. 116) analysirtes, uralisches Erz. in welchem sich gediegen Fe und Ni finden.

**Darstellung.** Erfolgt meist auf nassem Wege und macht wegen der Aehnlichkeit, welche die Pt-Metalle unter einander zeigen, häufig ziemlich umständliche chemische Operationen nöthig. Deville und Debray (A. ch. [3] 56. 385; [3] 61. 5; C. r. 54. 1139; D. 153. 38; 154. 130, 199, 287, 383; 165. 198. 205; A. 114. 78; J. 1861. 882) haben gezeigt, dass Pt auch auf trockenem Wege aus dem Platin-erz gewonnen werden kann; jedoch scheint der umständlichere, kost-spieligere, aber sichere nasse Wege vorläufig noch den Vorzug zu ver-dienen und ist selbst bei Anwendung des trockenen Weges nicht ganz zu umgehen.

**Methode auf trockenem Wege.** Die schwere Schmelzbarkeit des Platinerzes macht besondere Vorrichtungen zum Schmelzen desselben nothwendig. Deville und Debray haben zu diesem Zweck Oefen aus Kalk konstruirt, in welchen die Erze mit oder ohne Zusätze mit Hülfe des Knallgasgebläses geschmolzen werden. Häufig gelingt es, schon ein ziemlich reines Pt zu erzielen, wenn das Erz allein, höchstens unter Zusatz von etwas Kalk, um die Masse des Ofens zu schonen, im Knall-gasgebläse geschmolzen wird; die begleitenden Metalle werden zum grössten Theil oxydirt und das zurückbleibende Pt enthält nur Bei-mengungen von kleinen Mengen Ir und Rh, welche für die meisten Anwendungen des Pt nicht schädlich sind. Enthält jedoch das Platin-erz Osmium-Iridium, so ist die Entfernung desselben nothwendig, und zwar geschieht diese zweckmässig durch metallisches Pb, welches sich mit Pt leicht, nicht aber mit dem Osmium-Iridium legirt. Deville und Debray wenden, da das im Platinerz stets enthaltene Fe die Ein-wirkung des Pb hindert, Bleiglanz an, welcher auf das vorhandene Fe unter Bildung von FeS und metallischem Pb einwirkt. Die Operation wird in einem Tiegel bei Silberschmelzhitze vorgenommen. Nach Ab-scheidung des Osmium-Iridium schüttet man auf die Masse PbO, um dem überschüssigen Bleiglanz den S zu entziehen. Nach beendigter Operation wird das am unteren Ende der Legirung befindliche Osmium-Iridium abgesägt und bei folgenden Operationen wieder zugegeben. Das Pt enthaltende Pb wird bei hoher T. und in lebhaftem Luftstrom cupellirt; es bleibt Pt zurück, welches, nachdem ein schwarzes, besonde-

Rh und Ir enthaltendes Pulver durch Bürsten entfernt ist, durch Schmelzen im Kalkofen, mittelst des Gebläses gereinigt wird. Zur Entfernung des Osmium-Iridium empfiehlt es sich auch, den nassen Weg mit dem trockenen zu kombiniren. Man löst das Platinerz in Königswasser, filtr. vom ungelöst bleibenden Osmium-Iridium und von Gangart ab, dampft die Lsg. zur Trockniss, glüht den Rückstand, wodurch das Pt reduziert wird, und schmilzt letzteres, nachdem die nicht reduzierten Oxyde durch Schlämmen entfernt und etwaiges Pd durch  $\text{HNO}_3$  gelöst worden, im Kalkiegel.

Methode auf nassem Wege. Auf der Petersburger Münze wurde das folgende (im Prinzip schon von Döbereiner angegebene) Verfahren benutzt. Das möglichst zerkleinerte Erz wird in Porzellanschalen mit Königswasser wiederholt bis zur Erschöpfung gekocht. Aus der Lsg., welche mit den Waschwassern früherer Operationen vermischt wird, fällt man, indem man bis zur schwach sauren Reaktion Kalkmilch zusetzt, Fe, Cu, Ir, Rh und einen Theil des Pd aus; die Lsg., welche den grössten Theil des Pt nebst etwas Pd und Spuren der anderen Platinmetalle enthält, wird zur Trockniss eingedampft. Das durch Glühen des Rückstandes erhaltene Pt wird erst mit  $\text{H}_2\text{O}$ , dann mit HCl gewaschen und schliesslich durch Glühen oder Pressen verarbeitet. Kleine Mengen Pt befinden sich noch in dem durch Kalkmilch erhaltenen Niederschlag; behufs Gewinnung derselben behandelt man den Niederschlag mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , fällt aus der Lsg. den grössten Theil des Pt in Form von Platinsalmiak, alsdann aus der Mutterlauge durch Fe die noch vorhandenen Pt-Metalle nebst Cu, löst letzteres durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei Luftzutritt und fällt aus der Lsg. des Rückstandes in Königswasser Platinsalmiak und Iridiumsalmiak. Durch Glühen des letzteren erhält man Pt- und Ir-Schwamm, welcher mit verd. Königswasser digerirt wird, um das Pt zu lösen. Die Lsg. wird wie oben mit Kalkmilch behandelt. Das auf diese Weise hergestellte und zu Münzzwecken benutzte Metall ist nicht rein (Deville und Debray l. c.; v. Schneider, A. Suppl. Bd. 5. 261). — Matthey (London, A. Soc. Proc. 28. 463; J. 1819. 1100) schmilzt das käufliche Pt mit dem Sechsfachen seines Gewichtes Pb zusammen und behandelt dann die zerkleinerte Legirung mit verd.  $\text{HNO}_3$  (1:8 Vol.), wodurch Pb, Cu, Pd und Rh gelöst werden. Es bleibt ein schwarzes Pulver zurück, aus dessen Lsg. in verd. Königswasser, nachdem das Pb durch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgefällt worden, durch überschüssiges  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und etwas NaCl Platinsalmiak gefällt wird. Derselbe enthält noch etwas Rhodiumsalmiak, behufs dessen Entfernung er in einem Pt-Gefässe mit etwas Kaliumdisulfat und Ammoniumdisulfat bis zur dunkeln Rothglut erh. wird. Nach dem Auskochen der Schmelze mit  $\text{H}_2\text{O}$ , welches Rhodiumsulfat löst, bleibt Pt als schwammförmiges Pulver zurück. Die Rückstände, welche nach dem Auflösen des Erzes in Königswasser bleiben, und die Mutterlaugen nach der Ausfällung des Platinsalmiaks dienen als Rohmaterial für die Gewinnung der anderen Pt-Metalle. — Ueber die Gewinnung von Pt siehe ferner v. Schneider (l. c.); Heräus (Chemische Industrie auf der Wiener Weltausstellung II, 999); Hess (J. pr. 40. 498) und Deville und Debray (l. c.). Die im Laboratorium sich ansammelnden Pt-Rückstände, meist Kaliumplatinchlorid, erh. man mit KOH oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zum Kochen und fügt Alk. oder die vorhandenen alkoholischen Waschwasser

hinzu; das niederfallende feinzertheilte Pt wird gewaschen, getrocknet und noch einmal mit HCl ausgekocht.

**Eigenschaften.** Pt ist grauweiss, sehr geschmeidig, lässt sich im Zustande vollkommener Reinheit zu äusserst feinem Draht ausziehen und zu sehr dünnen Plättchen schlagen. AG. 194,3 (194,58 Halberstadt, B. 1884. 2962; vergl. auch: W. Dittmar und John, M. Arthur, welche aus Seubert's Analysen 195,5 bis 196 berechnen, Ch. C. 1888. I. 303). Die Festigkeit entspricht der des Fe. SG. nach Deville und Debray (C. r. 50. 1038) bei  $17,6^{\circ}$  21,48. Spez. Wärme 0,03243 (Regnault); 0,0314 (Dulong und Petit); bei  $t^{\circ} = 0,0317 + 0,000012 t$  (Violle, C. r. 85. 543). Von 0 bis  $100^{\circ}$  erw., dehnt es sich um 0,002658 seines Volumens aus (Matthiessen, P. A. 130. 50). Nach Fizeau (C. r. 68. 1125) beträgt der lineare Ausdehnungskoeffizient des geschmolzenen Pt bei  $40^{\circ} = 0,00000899$ , nach Calvert und Johnson (Rep. Br. Assoc. 1858; J. 1859. 10) der des gehämmerten Pt von 0 bis  $100^{\circ} = 0,0000081$ . Ueber das Leitungsvermögen des Pt für Wärme und Elektrizität siehe Calvert und Johnson (l. c.); Becquerel (A. ch. [3] 17. 242); Matthiessen (l. c.); Arndtsen (P. A. 104. 1); J. Müller (P. A. 103. 176). Der S. liegt zwischen  $1460$  und  $1480^{\circ}$  (Becquerel, C. r. 57. 855); bei  $1775^{\circ}$  (Violle, C. r. 89. 702);  $2000^{\circ}$  (Deville und Debray l. c.). In grösseren Mengen ist Pt daher nur mit Hülfe des Knallgasgebläses schmelzbar; kleinere Mengen lassen sich schon in besonders konstruirten Oefen mit Hülfe des Heissluftgebläses, ganz dünne Drähte schon vor dem Löthrohr verflüssigen. Andere Angaben über die Schmelzung von Pt in gewöhnlichen Oefen sind darauf zurückzuführen, dass das Metall C und Si aufgenommen, wodurch es leichter schmelzbar wird. Bevor das Pt schmilzt, wird es weich und diese Eigenschaft (Schweisbarkeit) ermöglicht die Anfertigung von Platingeräthschaften ohne Hülfe des Knallgasgebläses. Im geschmolzenen Zustande verflüchtigt sich Pt merklich und zeigt, schnell abgekühlt, die Erscheinung des Spratzens.

In Formen des regulären Systems kryst. Pt ist mehrfach beobachtet worden, so u. a. von Troost und Hautefeuille (C. r. 84. 946); Köttig (J. pr. 71. 190); Noguès (C. r. 47. 832); Moissan (C. r. 109. 807). Dass auch das kompakte geschmolzene und gehämmerte Pt kryst. Struktur besitzt, gibt sich zu erkennen, wenn die Oberfläche durch Königswasser geätzt wird (Phipson, Ch. N. 5. 144; Noble, Chem. N. 5. 168; Kalischer, B. 1882. 706). Pt-Draht zeigt die kryst. Struktur erst, wenn er zum Rothglühen erh. wird.

Pt besitzt die Fähigkeit, in der Rothglühhitze H und zwar, vorausgesetzt, dass es nicht geschmolzen war, ca. 5 Vol. zu absorbiren und denselben bei niederer T. beliebig lange gebunden zu halten; damit im Zusammenhange steht die Beobachtung von Deville und Troost (C. r. 56. 977), dass H durch ein aus geschmiedetem Pt bestehendes Rohr in der Glühhitze diffundirt. Sehr fein zertheiltes Pt, wie man es durch Reduktion von sauren Pt-Lsgn. (Platinschwarz, Platinmohr) oder durch Glühen von Platinsalmiak (Platinschwamm) erhält, vermag ferner Gase auf seiner Oberfläche zu kondensiren, und leitet durch seine Gegenwart allein chemische Zersetzungen oder Verbindungen ein (*katalytische Wirkung*). Ueber die Darstellung eines guten Platinmohr

siehe die Vorschriften von Liebig, Döbereiner, Brunner (D. 150. 376); Böttger (J. pr. [2] 2. 137); Hempel (A. 107. 97); Idrakowitsch (Bl. [2] 25. 198); Böttger (Z. 1877. 443); Smith (Am. 1872. 2. 691); Löw (B. 23. 289).

Ein H-Strom entzündet sich in Berührung mit Platinschwamm; ebenso bewirkt letzterer nur durch seine Anwesenheit die Vereinigung von H mit Cl; bei Gegenwart von Platinmohr vereinigt sich  $\text{SO}_2$  mit O zu  $\text{SO}_3$ . Alk. wird durch Platinmohr zu Essigsäure oxydirt; dabei kann der Platinmohr erglühen und der Alk. sich entzünden. Ameisensäure und Oxalsäure werden zu  $\text{CO}_2$ , arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt (v. Mulder, Rec. trav. chim. 2. 44; J. 1883. 331). Andererseits kann Platinmohr reduzierend wirken; so veranlasst er die Reduktion von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu  $\text{H}_2\text{O}$ , Chlorwasser zu HCl, von unterchlorigsauren Salzen zu Cl-Metallen (Schönbein, J. pr. 98. 76),  $\text{O}_3$  zu O (v. Mulder und van der Meulen, Rec. trav. chim. I, 167; J. 1882. 223). Platinmohr macht ferner aus einem Gemisch der verd. Lsgn. von Kaliumchromat und Kaliumjodid J frei, entfärbt das Gemisch von  $\text{KMnO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  u. a. m. (Schönbein, P. A. 105. 258). Gewalztes und gehämmertes Pt zeigen, wenn auch in geringerem Grade, gleichfalls katalytische Wirkungen, wenn sie auf  $200^\circ$  erh. werden; durch glühenden Pt-Draht werden die Dämpfe von organischen Substanzen oxydirt. Der von Platinschwarz absorbierte H übt energische chemische Wirkungen aus; mit O zusammengebracht, bildet er unter lebhafter Wärmeentwicklung  $\text{H}_2\text{O}$  (Wilm, B. 1881. 878; Berthelot, C. r. 94. 1377; B. 1882. 1570); er reduziert  $\text{HNO}_3$  von 68% unter Erglühen des Pt (Gladstone und Tribe, B. 1879. 390), ferner die Lsgn. von Kaliumchlorat, Kaliumnitrat, Kaliumeisencyanid, Nitrobenzol, Indigo u. a. (Gladstone und Tribe l. c.: Ch. N. 37. 245).

Pt wird weder in der Kälte, noch in erhöhter T. von O angegriffen; im fein vertheilten Zustande von trockenem Cl oder Phosphorpentachlorid bei  $250^\circ$ ; freies Br und J scheinen auf kompaktes Pt nicht einzuwirken. In der Glühhitze wird Pt angegriffen durch schmelzende Alkalien, auch Baryumhydroxyd, durch Nitrate, durch ein Gemisch von S und kohlenisaurem Alkali, durch KCN, durch P, Si, sowie durch die Mehrzahl der Metalle. Auf nassem Wege wird das Pt nur durch Königswasser oder Gemische, welche Cl entwickeln, gelöst; erhöhter Druck beschleunigt die Lsg. namentlich kompakter Stücke (Dullo, J. pr. 78. 369); nach Wagner (Z. 1876. 149) soll ein Gemisch von Br und HBr mit konz.  $\text{HNO}_3$  energischer wirken als Königswasser. In kleinen Mengen kann sich Pt in  $\text{HNO}_3$  lösen, wenn es mit Ag legirt ist (Winkler, Fr. 13. 369; van Riemsdyk, B. 1883. 387) oder durch Zn aus der Lsg. in Königswasser in äusserst fein zertheiltem Zustande niedergeschlagen ist (Wilm, B. 1880. 1198). Nach Scheurer-Kestner (C. r. 86. 1082; 91. 59) löst auch konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wenn sie kleine Mengen salpetriger Säure enthält, etwas Pt.

Pt verbindet sich mit O zu Platinoxydul, Platinoxyduloxyd und Platinoxyd; Salze der Oxyde mit Sauerstoffsäuren sind nur in verhältnissmässig geringer Zahl bekannt. Die wichtigsten Verbindungen des Pt sind das Platinchlorür ( $\text{PtCl}_2$ ) und Platinchlorid ( $\text{PtCl}_4$ ). Beide Verbindungen zeichnen sich (ebenso wie das Platincyanür) durch die Neigung aus, Doppelverbindungen einzugehen. Insbesondere bilden sie

mit  $\text{NH}_3$  zahlreiche, verschiedenartig zusammengesetzte und gut charakterisirte Verbindungen (Salze der Platinbasen).

**Verwendung.** Zur Anfertigung von Geräthschaften (Tiegeln, Schalen, Blech und Draht) für die Benutzung in chemischen Laboratorien, ferner für Abdampfapparate in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Fabriken und den Anstalten zur Scheidung edler Metalle. Die Anwendung des Pt als Münzmetall, welche bis 1845 in Russland üblich war, hat sich hauptsächlich in Folge des wechselnden Handelswerths des Pt nicht bewährt. Mit Platinblech plattirte Metalle dienen zu Spitzen von Blitzableitern, zu Wagschalen für chemische Wagen etc. Fein vertheiltes Pt dient zum Ueberziehen (Platiniren), von anderen Metallen, von Porzellan und Glas (Platinspiegel). Platinschwamm und Platinschwarz finden in Folge ihrer Fähigkeit, Verbrennungserscheinungen und die Bildung chemischer Verbindungen zu veranlassen, Verwendung bei dem Döbereiner'schen Feuerzeug, zu Räucherapparaten, zur Darstellung von  $\text{SO}_3$  etc. Pt-Verbindungen benutzt man in der Photographie, zur Anfertigung unzerstörbarer Dinten etc.

### Platin und Sauerstoff.

Pt bildet mit O drei Verbindungen: Platinoxydul  $\text{PtO}$ , Platinoxydoxydul  $\text{Pt}_3\text{Cl}_4$  und Platinoxyd  $\text{PtO}_2$ , welche im Allgemeinen noch nicht mit wünschenswerther Schärfe untersucht sind.

**Platinoxydul**  $\text{PtO}$ ; MG. 210,26; 100 Thle. enthalten 92,41 Pt und 7,59 O. Entsteht 1. durch vorsichtiges Erhitzen des Hydrats; 2. eine Lsg. von  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  gibt mit Kalkwasser einen Niederschlag, welcher geglüht und mit verd.  $\text{HNO}_3$  behandelt  $\text{PtO}$  hinterlässt. Violettes oder graues Pulver, wird in der Glühhitze oder durch Ameisensäure leicht zu Pt reducirt.

**Platinhydroxydul** wird durch Zersetzung des Platinchlorürs mit KOH erhalten oder nach Thomsen (J. pr. [2] 16. 344), wenn eine sehr verd. Lsg. von Kaliumplatinchlorür mit der berechneten Menge NaOH versetzt und zum Kochen erh. wird. Schwarz, lösl. in HCl oder HBr, wird durch Ameisensäure zu Pt reducirt. Das Platinoxydul bildet mit KOH, NaOH und CaO Verbindungen, welche nicht näher untersucht sind. Ueber die Verbindungen mit  $\text{NH}_3$  siehe Platinbasen.

Die Platinoxydulsalze sind braunroth oder farblos und werden in der Glühhitze zersetzt. Aus der Lsg. des Platinchlorürs in HCl fallen  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NH}_4\text{HS}$  dunkelbraunes  $\text{PtS}$ , in  $\text{NH}_4\text{HS}$  lösl. KJ färbt die Lsg. dunkler unter allmählicher Abscheidung von  $\text{PtJ}_2$ . Eisenvitriol reducirt es in der Siedehitze langsam zu Pt. Von Salzen mit Sauerstoffsäuren sind die der schwefligen und salpetrigen Säure, sowie deren Doppelverbindungen am besten charakterisirt und untersucht; in ihnen sind die Eigenschaften des Pt, sowie der Säuren zum Theil verdeckt.

**Platinoxydoxydul**  $\text{Pt}_3\text{O}_4$ ; MG. 646,74; 100 Thle. enthalten 90,13 Pt und 9,87 O. Bildet sich, wenn ein Gemenge von entwässertem Natriumplatinchlorid mit 4 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bis zum beginnenden

Schmelzen erh. und die geschmolzene Masse nach einander mit  $\text{H}_2\text{O}$ , verd.  $\text{HNO}_3$  und Königswasser ausgekocht wird. Schwarzes Pulver, unlösl. in allen Säuren, auch Königswasser, wird in der Glühhitze, sowie durch  $\text{H}$  oder Leuchtgas in der Kälte unter Feuererscheinung reduziert (Jörgensen, J. pr. [2] 16. 344). Ueber Hydrate von der Zusammensetzung  $\text{Pt}_3\text{O}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Pt}_5\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  siehe E. Prost. (Bl. 46. 156; B. 1886. R. S. 666).

**Platinoxyd**  $\text{PtO}_2$ ; MG. 226,22; Pt 85,89%, O 14,11% bildet sich durch gelindes Erhitzen des Platinhydroxyds.

**Platinhydroxyd**  $\text{PtO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; MG. 262,14 (Döbereiner, Gmel.-Kraut, III, 1069; Wittstein, J. 1870. 386; Topsoë, B. 1870. 462) entsteht, wenn eine Lsg. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  mit überschüssigem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  eingedampft und die rückständige, mit  $\text{H}_2\text{O}$  ausgewaschene Masse mit Essigsäure behandelt wird. Rothbraunes Pulver, lösl. in  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , unlösl. in Essigsäure; durch  $\text{H}$  wird es unter Erglühen zu Metall reduziert. Ein Hydrat mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  erhielt E. Prost (Bl. 46. 156; B. 1886. Ref. S. 666) durch Verdünnen einer Lsg. von  $\text{Pt}(\text{OH})_4$  in konz.  $\text{HNO}_3$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  als gelbes Pulver. Ein anderes Hydrat  $\text{PtO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (Topsoë l. c., Frémy, A. ch. [3] 31. 478; A. 79. 40) entsteht, wenn eine Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid mit einem grossen Ueberschuss von  $\text{NaOH}$  gekocht und die entstandene Lsg. des Platinoxyds in  $\text{NaOH}$  durch Essigsäure zersetzt wird. Dasselbe ist, frisch gefällt, ein weisses Pulver, welches nach dem Trocknen wieder gelb wird, bei  $100^\circ$  2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  unter Braunfärbung verliert und lösl. ist in  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ , Säuren, selbst Essigsäure.

Die Platinoxydsalze sind gelb oder braun und werden in der Glühhitze zersetzt. Aus ihren Lsgn. wird metallisches Pt durch die meisten Metalle, ferner durch  $\text{H}$ ,  $\text{P}$ , organische Stoffe, ein Gemisch von  $\text{FeSO}_4$  und  $\text{KOH}$  u. a. niedergeschlagen. Der dunkelbraune Niederschlag, welchen  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NH}_4\text{HS}$  (namentlich in der Hitze) erzeugen, löst sich im Ueberschuss von  $\text{NH}_4\text{HS}$ , wenn auch schwierig, auf; er löst sich nicht in  $\text{HCl}$ , wohl aber in der Hitze in  $\text{HNO}_3$ .  $\text{KJ}$  färbt die Lsgn. tief dunkelbraun unter Bildung eines braunen Niederschlages.  $\text{KCl}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  geben in der Lsg. des Wasserstoffplatinchlorids in  $\text{H}_2\text{O}$  oder Alk., schwieriger in der Lsg. anderer Pt-Salze schwer lösl. Niederschläge der Doppelsalze des Platinchlorids mit  $\text{KCl}$  oder  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Dieselben Niederschläge werden in der Lsg. des Wasserstoffplatinchlorids durch  $\text{KOH}$  und  $\text{NH}_3$  erzeugt und lösen sich, wenn letztere in grossem Ueberschusse zugesetzt werden, in der Wärme wieder auf, während in anderen Platinoxydsalzen gelbbraune, im Ueberschusse der Fällungsmittel unlösl. Niederschläge entstehen. Durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wird in der Siedehitze eine braungelbe Verbindung von  $\text{PtO}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{O}$  niedergeschlagen.  $\text{BaCO}_3$  fällt die Lsgn. der  $\text{PtO}_2$ -Salze nicht; nur aus der Lsg. des Sulfats und Nitrats wird in der Hitze alles Pt gefällt.  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  gibt keinen Niederschlag (Unterschied von  $\text{Pd}$ ).  $\text{SO}_2$ , salpetrige Säure und Nitrite entfärben besonders in der Hitze die Lsg. des Wasserstoffplatinchlorids.  $\text{PtO}_2$  geht ferner mit Alkalien und Erden (siehe Pt und Na, Pt und Ba, Pt und Ca) salzartige Verbindungen ein.



## Platin und Chlor.

Pt bildet mit Cl zwei Verbindungen: Platinchlorür  $\text{PtCl}_2$  und Platinchlorid  $\text{PtCl}_4$ . Beide sind nur schwierig in reinem Zustande zu erhalten. Besser erforscht sind die zahlreichen, gut charakterisirten Doppelverbindungen derselben mit anderen Chloriden. Durch Einwirkung von CO,  $\text{PCl}_3$  (auch  $\text{PCl}_5$ ) und namentlich von  $\text{NH}_3$  entstehen Körper von eigenartiger Konstitution, aus welchen sich eine grosse Anzahl neuer gut charakterisirter Verbindungen (Salze der Platinbasen u. a.) ableiten lässt.

### Platinchlorür.

$\text{PtCl}_2$ ; MG. 265,04; 100 Thle. enthalten 73,31 Pt, 26,69 Cl.

**Bildung und Darstellung.** Man erh. trockenes und gepulvertes Wasserstoffplatinchlorid in einer Porzellanschale unter öfterem Umrühren bis zum S. des Sn (Gmelin-Kraut III. 1081); erh. man nur soweit, dass 1 Thl. des Wasserstoffplatinchlorids unzersetzt bleibt, so löst sich der Rückstand in  $\text{H}_2\text{O}$  und das  $\text{PtCl}_2$  scheidet sich während des Abdampfens der Flüss. allmählich aus. Nach Schützenberger (C. r. 70. 1134, 1287; A. Suppl. Bd. 8. 242) erhält man leicht  $\text{PtCl}_2$ , wenn man über Platinschwamm, der in einer Glasröhre auf 240 bis 250° erh. wird, so lange trockenes Cl leitet, bis nichts mehr aufgenommen wird. Behandelt man Natriumplatosulfit mit HCl, so erhält man ein mit NaCl verunreinigtes  $\text{PtCl}_2$  (Liebig).

**Eigenschaften.** Je nach der Darstellung braunes oder blaugrünes Pulver, nichtlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. in HCl (bei Luftabschluss). SG. 5,87. Zerfällt in der Hitze in Pt und Cl. Bildungswärme des  $\text{PtCl}_2$  nach Berthelot (C. r. 87. 615; J. 1878. 112) 22000 cal. Durch wässriges KOH wird schwarzes Platinhydroxydul abgeschieden.  $\text{PtCl}_2$  verbindet sich leicht mit HCl (über die Reaktionen der Lsg. vergl. Platinoxidul) und vielen Cl-Verbindungen zu Doppelsalzen, die meist zerfliesslich, in  $\text{H}_2\text{O}$  mit dunkelbrauner Farbe lösl. sind (Nilson, J. pr. [2] 15. 260; B. 1876. 1143). Ausserdem entstehen Verbindungen durch Anlagerung von  $\text{NH}_3$  (s. Platinbasen), CO und  $\text{PCl}_3$  (s. u.). Auch organische Verbindungen geben mit  $\text{PtCl}_2$  Additionsprodukte, so besonders Aethylsulfid (Blomstrand, J. pr. [2] 27. 189).

**Wasserstoffplatinchlorür**  $\text{PtCl}_2 + 2\text{HCl}$ , nur in wässriger Lsg. bekannt, ist in der Lsg. des  $\text{PtCl}_2$  in HCl enthalten, bildet sich ferner, wenn eine Lsg. von Baryumplatinchlorür mit der äquivalenten Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zersetzt (Nilson l. c.) oder eine heiss ges. Lsg. von Kaliumplatinchlorür mit einer konz. Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid vermischt wird (Thomson, J. pr. [2] 15. 295). Die Lsg. ist nicht ohne Zersetzung zu konzentriren; im Vakuum abgedampft lässt sie einen Rückstand von der Formel  $\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , welcher bei 100° sich unter Bildung von reinem Platinchlorür zersetzt (Nilson l. c.).

**Zirkonplatinchlorür**  $\text{PtCl}_2 + \text{ZrOCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , grosse, vierseitige Prismen oder fein büschelförmig gruppirte Nadeln (Nilson).

**Thoriumplatinchlorür**  $3\text{PtCl}_2 + \text{Th}_2\text{Cl}_6 + 24\text{H}_2\text{O}$ , rhomboëdrische, sehr zerfliessliche Kryst., welche bei  $100^\circ$  unter allmählichem Verlust von 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  schmelzen (Nilson).

**Kaliumplatinchlorür**  $\text{PtCl}_2 + 2\text{KCl}$ ; MG. 413,84; 100 Thle. enthalten 46,95 Pt, 18,86 K und 34,19 Cl. Man rührt (Thomsen, J. pr. [2] 15. 295) feuchtes Kaliumplatinchlorid mit  $\text{H}_2\text{O}$  zu einem Brei an und fügt in der Wärme feuchtes Kupferchlorür hinzu, so dass ersteres im Ueberschuss bleibt; aus der fast schwarzen Lsg. setzt sich nach dem Filtriren und Erkalten das Doppelsalz in schönen, rothen Kryst. ab, welche mit Alk. gewaschen und umkryst. werden. — Die Lsg. des Kaliumplatinchlorids wird durch  $\text{H}_2\text{S}$  reduziert, so dass nur die Hälfte des Pt ausgefällt wird (Böttcher, J. pr. 91. 251). — Die salzsaure Lsg. des  $\text{PtCl}_2$  wird mit KCl (Magnus) versetzt, oder mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Lang, J. pr. 83. 415) neutralisirt. Prachtvoll rubinrothe Prismen, SG. 3,3056 bei  $20,3^\circ$  und 3,2909 bei  $21^\circ$  (Nilson). Verbindungswärme nach Thomsen (J. pr. [2] 15. 436) für Pt,  $\text{Cl}_2$ ,  $2\text{KCl}$  45170 cal. Lösungswärme —12220 cal. Aus verd. Lsgn. scheidet sich in der Siedehitze durch KOH oder NaOH alles Pt als schwarzes Platinhydroxydul ab (Thomsen l. c.).

**Natriumplatinchlorür**  $\text{PtCl}_2 + 2\text{NaCl} + 4\text{H}_2\text{O}$ , kleine, dunkelrothe, rhombische Prismen mit schiefer Endfläche, an feuchter Luft etwas zerfliesslich, in  $\text{H}_2\text{O}$  sehr llösl. (Nilson l. c.).

**Lithiumplatinchlorür**  $\text{PtCl}_2 + \text{LiCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , lange, vierseitige Prismen mit schiefen Endflächen von dunkelrother Farbe mit grünem Reflex.

**Cäsiumplatinchlorür**  $\text{PtCl}_2 + 2\text{CsCl}_2$  und

**Rubidiumplatinchlorür**  $\text{PtCl}_2 + \text{RbCl}_2$  sind in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  sehr llösl., in kaltem schwerlösl., dem K-Salz sehr ähnlich (Böttger, J. pr. 91. 251).

**Ammoniumplatinchlorür**  $\text{PtCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$  (Nilson, Thomsen l. c., B. 1869. 668; Grimm, A. 99. 95), vierseitige, rhombische Prismen oder Tafeln, Bildungswärme für Pt,  $\text{Cl}_2$ ,  $2\text{NH}_4\text{Cl}$  42550 cal., Lösungswärme —8480 cal. (Thomsen l. c.).

**Calciumplatinchlorür**  $\text{PtCl}_2 + \text{CaCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , dünne, vierseitige Tafeln, an der Luft zerfliesslich, bei  $100^\circ$  unter Verlust von 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  schmelzbar (Nilson).

**Strontiumplatinchlorür**  $\text{PtCl}_2 + \text{SrCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  schmilzt bei  $100^\circ$  unter Verlust von 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Baryumplatinchlorür**  $\text{PtCl}_2 + \text{BaCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , dunkelrothe, vierseitige Prismen, llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , wlösl. in 93%igem Weingeist, verliert bei  $100^\circ$  2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Nilson l. c., Lang, J. pr. 86. 126).

**Berylliumplatinchlorür**  $\text{PtCl}_2 + \text{BeCl}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ , schön rubinrothe, rhomboëderähnliche Kryst., an feuchter Luft zerfliesslich. Bei  $100^\circ$  entweicht mit dem  $\text{H}_2\text{O}$  auch HCl (Nilson).

**Magnesiumplatinchlorür**  $\text{PtCl}_2 + \text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , rhombische Tafeln, sehr llösl., an der Luft ziemlich beständig, verliert bei  $100^\circ$  kein Krystallwasser (Nilson).

**Zinkplatinchlorür**  $\text{PtCl}_2 + \text{ZnCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , dem vorigen ähnlich, zerfliesst jedoch an feuchter Luft und verliert bei  $100^\circ$  alles  $\text{H}_2\text{O}$  unter gleichzeitiger Zersetzung in  $\text{ZnPtCl}_6$  und metallisches Pt.

**Zinkammoniumplatinchlorür**  $\text{PtCl}_2 + \text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ , isomer mit dem von Buckton dargestellten Salze  $\text{ZnCl}_2 + \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  wird aus der ammoniakalischen Lsg. von  $\text{ZnCl}_2$  durch Ammoniumplatinchlorür als ein kryst., in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HNO}_3$  nicht oder wösl., in  $\text{HCl}$  lösl. Niederschlag erhalten (Thomsen, B. 1869. 668).

Das **Cadmiumsalz** ist nicht in fester Form erhältlich (Nilson).

**Cadmiumammoniumplatinchlorür**  $\text{PtCl}_2 + \text{CdCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$  entsteht wie die Zn-Verbindung als orangegelb gefärbter kryst. Niederschlag, in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  unlösl., in  $\text{HCl}$  lösl. (Thomsen l. c.).

**Bleiplatinchlorür**  $\text{PtCl}_2 + \text{PbCl}_2$ , amorpher, hellrother Niederschlag (Nilson).

**Thalliumplatinchlorür**, kryst., fleischfarbiger Niederschlag, wösl. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Kupferplatinchlorür**  $\text{PtCl}_2 + \text{CuCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , olivenbraune oder fast schwarze, luftbeständige Tafeln, welche bei  $100^\circ$  5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren (Nilson).

**Cuprammoniumplatinchlorür**  $\text{PtCl}_2 + \text{CuCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$  (isomer mit  $\text{CuCl}_2 + \text{Pt}[\text{NH}_3]_4\text{Cl}_2$ ) wird wie die Zn-Verbindung erhalten. Violett, in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  unlösl., lösl. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , zersetzt sich erst über  $120^\circ$  unter Hinterlassung von metallischem Pt und  $\text{CuCl}_2$  (Thomsen l. c., Millon und Commaille, C. r. 57. 822; J. 1863. 289).

**Silberplatinchlorür**  $\text{PtCl}_2 + 2\text{AgCl}$  wird durch Fällung erhalten; fleischfarbiger oder hellrother Niederschlag, wird durch  $\text{HCl}$  vollständig zersetzt (Nilson l. c., Lang, J. pr. 86. 126).

**Argentammoniumplatinchlorür**  $\text{PtCl}_2 + 2\text{AgCl} + 4\text{NH}_3$  wird wie die Zn-Verbindung erhalten, hellrosafarbiger Niederschlag, der sich bereits bei  $120^\circ$  zersetzt (Thomsen).

**Quecksilberplatinchlorür**  $\text{PtCl}_2 + 2\text{HgCl}$ , dunkelbrauner, amorpher, bald schwarz werdender Niederschlag. Ueber das Verhalten von Platinchlorid zu  $\text{HgCl}$  und  $\text{HgNO}_3$  vergl. auch Schwarzenbach (Vierteljahrsschrift pr. Pharm. 11. 21; J. 1862. 218) und Commaille (C. r. 63. 553; Ch. C. 1867. 125).

**Yttriumplatinchlorür**  $3\text{PtCl}_2 + \text{Y}_2\text{Cl}_6 + 24\text{H}_2\text{O}$ , dunkelroth, an der Luft zerfliesslich, verliert bei  $100^\circ$  10 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Nilson).

**Lanthanplatinchlorür**  $3\text{PtCl}_2 + \text{La}_2\text{Cl}_6 + 18\text{H}_2\text{O}$ , dünne, vierseitige, zerfliessliche Kryst., verliert bei  $100^\circ$  15 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ ; ein anderes Salz mit 27 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  verliert bei  $100^\circ$  16 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Nilson l. c.).

**Cerplatinchlorür**  $4\text{PtCl}_2 + \text{Ce}_2\text{Cl}_6 + 18\text{H}_2\text{O}$  ist zerfliesslich und verliert bei  $100^\circ$  15 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Nilson).

**Didymplatinchlorür**  $3\text{PtCl}_2 + \text{Di}_2\text{Cl}_6 + 18\text{H}_2\text{O}$  und  $4\text{PtCl}_2 + \text{Di}_2\text{Cl}_6 + 21\text{H}_2\text{O}$ , beide zerfliesslich (Cleve).

**Erbiumplatinchlorür**  $2\text{PtCl}_2 + \text{Er}_2\text{Cl}_6 + 27\text{H}_2\text{O}$ , dunkelrothe, vierseitige, zerfliessliche Prismen, welche bei  $100^\circ$  schmelzen und 17 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren.

$3\text{PtCl}_2 + \text{Er}_2\text{Cl}_6 + 24\text{H}_2\text{O}$ , lange, vierseitige, zerfliessliche Prismen, welche bei  $100^\circ$  11 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren (Nilson).

**Aluminiumplatinchlorür**  $2\text{PtCl}_2 + \text{Al}_2\text{Cl}_6 + 21\text{H}_2\text{O}$ , grosse, glänzende, vierseitige, zerfliessliche Prismen, welche bei  $100^\circ$  unter Verlust von 19 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  schmelzen (Nilson).

**Manganplatinchlorür**  $\text{PtCl}_2 + \text{MnCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , ähnlich dem Mg-Salz, verliert bei  $100^\circ$  4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Nilson).

**Kobaltplatinchlorür**  $\text{PtCl}_2 + \text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , schön rothe, schiefe, vierseitige oder sechsseitige Tafeln, etwas zerfliesslich, verliert bei  $100^\circ$  5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Nickelplatinchlorür**  $\text{PtCl}_2 + \text{NiCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , dem vorigen ähnlich, verliert bei  $100^\circ$  3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Nilson). Mit ammoniakalischer Nickellsg. erzeugt eine Lsg. von Ammoniumplatinchlorür einen goldgelben Niederschlag, der den in gleicher Weise entstehenden Zn-, Ag- und Cu-Verbindungen ähnlich ist (Thomsen l. c.).

**Verbindungen von  $\text{PtCl}_2$  mit CO** (Schützenberger, C. r. 70. 1134. 1287; A. Suppl. 8. 242; A. ch. [4] 15. 100; [4] 21. 350; J. pr. 107. 126).

**$\text{PtCl}_2 \cdot \text{CO}$ .** Durch Ueberleiten von trockenem Cl über Platinschwamm bei  $240$  bis  $250^\circ$  dargestelltes Platinchlorür absorbiert bei dieser T. CO und bildet ein bei mässiger T. flüchtiges, gelbes, kryst. Sublimat; ein ähnlicher Körper bildet sich, wenn Phosgengas auf Platinschwamm oder CO auf Platinchlorid einwirkt. Dieses Rohprodukt ist ein Gemenge der Verbindungen  $2\text{PtCl}_2 \cdot 3\text{CO}$  und  $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{CO}$ ; es verliert bei  $250^\circ$  im  $\text{CO}_2$ -Strom erh. CO und verwandelt sich in  $\text{PtCl}_2 \cdot \text{CO}$ . Goldgelbe, lange, bei  $250^\circ$  im  $\text{CO}_2$ -Strom ohne Zersetzung sublimirende Nadeln, welche bei  $194^\circ$  zu einer gelben, durchsichtigen Flüss. schmelzen. Lösl. in erwärmtem Kohlenstofftetrachlorid; aus der Lsg. scheidet es sich während des Erkaltes wieder in Nadeln ab. Zerfällt in der Glühhitze unter Zurücklassung von metallischem Pt und wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  lebhaft zersetzt in Pt,  $\text{CO}_2$  und HCl. Alk. liefert Chlorkohlensäureäther.

**$\text{PtCl}_2 + 2\text{CO}$**  kryst. aus der Lsg. des Rohproduktes in Kohlenstofftetrachlorid zuletzt heraus und wird am sichersten erhalten, wenn eine der anderen Verbindungen oder das ursprüngliche Rohprodukt im CO-Strom auf  $150^\circ$  erh. wird. Sublimirt in fast farblosen Nadeln, welche bei  $142^\circ$  zu einer gelben, durchsichtigen, in langen Nadeln erstarrenden Flüss. schmelzen. Sonst dem vorigen ähnlich. In einem Strome von trockenem Cl bildet sich bei  $150^\circ$  unter Entweichen von Phosgengas eine dunkelrothe Flüss., welche bei  $120^\circ$  zu einer durchscheinenden, amorphen Masse erstarrt und mit der vorigen Verbindung isomer oder polymer zu sein scheint.

**$2\text{PtCl}_2 + 3\text{CO}$**  kryst. aus der Lsg. des Rohproduktes in Kohlenstofftetrachlorid zuerst heraus; feine, gelbe Nadeln, welche bei  $130^\circ$  schmelzen und bei  $250^\circ$  unter Abspaltung von CO in die Verbindung  $\text{PtCl}_2 \cdot \text{CO}$  übergehen. Die Lsgn. der Verbindungen  $\text{PtCl}_2 \cdot \text{CO}$  und  $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{CO}$  in Chlorkohlenstoff absorbiren 2 Mol.  $\text{NH}_3$ ; die entstehenden Verbindungen schmelzen in der Wärme ohne Zersetzung. Desgleichen absorbiert Kohlenoxydplatinchlorür, wenn es auf  $95^\circ$  erh. wird, Aethylen.

**Verbindungen von  $\text{PtCl}_2$  mit  $\text{PCl}_3$**  (Schützenberger, Bl. [2] 14. 97; [2] 17. 482; 18. 101, 148; Ch. C. 1870. 438, 456; 1872. 419, 549, 709; vergl. auch Baudrimont, C. r. 53. 637).

**Platinphosphorchlorür**  $\text{PtCl}_2 + \text{PCl}_3$  entsteht, wenn ein Gemisch von 1 At. gut getrocknetem Platinschwamm und 1 Mol.  $\text{PCl}_3$  (welches vorher in einem trockenen Luftstrom bei  $110^\circ$  von  $\text{PCl}_3$  und  $\text{PCl}_3\text{O}$  gereinigt worden war) in einem langhalsigen Kolben im Sandbade während einer halben Stunde auf ungefähr  $250^\circ$  unter häufiger Be-

wegung des Kolbens erh. wird. Die Mischung erstarrt schnell während des Erhaltens zu einer kryst., strahlenförmigen, rothbraunen Masse und wird durch Schmelzen bei  $200^{\circ}$  im trockenen Luftstrom, wobei eine kleine Menge unangegriffenen metallischen Pt sich am Boden absetzt, oder durch Umkrystallisiren aus heissem Benzin gereinigt. Dieselbe Verbindung bildet sich durch direkte Vereinigung von  $\text{PtCl}_2$  mit  $\text{PCl}_3$  und Erhitzen auf  $250^{\circ}$ , bei welcher T. das überschüssige  $\text{PCl}_3$  verdampft; ferner durch Einwirkung von  $\text{PCl}_3$  auf die Verbindungen des  $\text{PtCl}_2$  mit CO. Röthlichgelb, schwer flüchtig, sehr zerfliesslich, raucht nicht an der Luft. S.  $170^{\circ}$ . Langsam erh., zersetzt es sich zu  $\text{PtCl}_2$  und  $\text{PCl}_3$ , bei schnellem Erhitzen in Pt und  $\text{PCl}_3$ . Lösl. in Kohlenstofftetrachlorid, Chloroform, Benzin und Toluol; aus der heiss ges. Lsg. in Benzin kryst. es während des Erhaltens in schön rothgelben Nadeln aus.

**Platinchlorürphosphorige Säure**  $\text{PtCl}_2 \cdot \text{P}(\text{OH})_3$ , bildet sich neben HCl durch Lsg. der vorigen Verbindung in  $\text{H}_2\text{O}$  und kann durch Verdunsten im Vakuum über zwei Gefässen, von denen das eine konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , das andere Aetzkalk enthält, in fester Form erhalten werden. Prismatische, sehr zerfliessliche, orangegelbe Kryst. von saurem und metallischem Geschmack. Die Lsg. gibt mit  $\text{AgNO}_3$  einen gelblich-weissen Niederschlag, wahrscheinlich  $\text{PtCl}_2 \cdot \text{P}(\text{AgO})_2\text{HO}$ , mit basischem Bleiacetat einen eben solchen von der Zusammensetzung  $\text{PtCl}_2 \cdot \text{P}(\text{PbO})_3$ .  $\text{Pb}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Pb} = 104$ ), mit normalem Bleiacetat das normale Bleisalz  $\text{P}(\text{PbO})_3 \cdot \text{PtCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Pb} = 104$ ). In ähnlicher Weise wie  $\text{H}_2\text{O}$  wirken Alk., Methylalkohol auf Platinphosphorchlorür ein und geben Ae., aus denen wieder Derivate von zum Theil komplizirter Zusammensetzung erhalten werden können.

**Platindiphosphorchlorür**  $\text{PtCl}_2 + 2\text{PCl}_3$  entsteht, wenn die vorige Verbindung oder das durch Einwirkung von  $\text{PCl}_3$  auf Platinschwamm sich bildende Produkt in der Wärme in einem Ueberschuss von  $\text{PCl}_3$  gelöst werden. Die sich aus der hellgelben (vom ausgeschiedenen metallischen Pt durch Dissociation getrennten) Lsg. während des Erhaltens ausscheidenden Kryst. werden mit etwas Chloroform oder Benzin gewaschen und in einem trockenen Luftstrome bei  $100^{\circ}$  getrocknet. Zeisiggelbe Kryst., S.  $160^{\circ}$ , zersetzt sich bei höherer T., llösl. ohne Veränderung in  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ , Chloroform, Toluol, Benzol.

**Platinchlorürdiphosphorige Säure**  $\text{PtCl}_2 \cdot \text{P}_2(\text{HO})_6$ . Man erhält dieselbe, wenn man das Chlorür in einer von einer Glocke überdeckten, in  $\text{H}_2\text{O}$  stehenden Schale Wasserdämpfen aussetzt und die zerflossene Masse im Vakuum über zwei Gefässen, von denen das eine Kalk, das andere  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthält, unter Vermeidung jeder T.-Erhöhung verdunsten lässt, als hellgelbe, zerfliessliche, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Nadeln; ihre Lsg. zersetzt sich bei der geringsten T.-Erhöhung unter Verlust von 1 Mol. HCl und verwandelt sich in eine neue Säure von der Zusammensetzung  $\text{P}_2\text{O}(\text{HO})_5$ .  $\text{PtCl}_2$ , welche krystallisirbar, beständiger und weniger zerfliesslich ist, und aus deren wässriger Lsg.  $\text{AgNO}_3$  hellgelbes  $\text{P}_2\text{O}(\text{HO})\text{AgO}_4 \cdot \text{PtCl}_2$  fällt. Letztere Säure verliert bei  $150^{\circ}$   $\text{H}_2\text{O}$  und es bleibt zurück:

**$\text{P}_2\text{O}_3(\text{OH})_3 \cdot \text{PtCl}_2$** , hellgelbes Pulver, aus dessen Lsg.  $\text{AgNO}_3$   $\text{P}_2\text{O}_3(\text{AgO})_3 \cdot \text{PtCl}_2 + \text{P}_2\text{O}_2(\text{HO})(\text{AgO})_2 + \text{PtCl}_2$  fällt. Alk. und Ae. wirken auf Platinchlorürdiphosphorchlorür analog dem  $\text{H}_2\text{O}$  ein, und bilden entsprechende Ae.

**Diplatinphosphorchlorür**  $2\text{PtCl}_2 + \text{PCl}_3$  erhielt Colchin (C. r. 86. 1402; J. 1878. 315) durch Zusammenschmelzen von Platinphosphorchlorür mit  $\text{PCl}_3$ ; auch diese Verbindung bildet mit Alk. einen Ae.

Durch Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf alle diese Verbindungen entstehen ammoniakalische Derivate von eigenthümlicher und komplizirter Zusammensetzung (Quesneville, Mon. scient. [3] 6. 659; J. 1876. 298; Colchin l. c.; Schützenberger l. c.).

### Platinchlorid.

$\text{PtCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ ; MG. 425,58; 100 Thle. enthalten 45,66 Pt, 33,24 Cl, 21,1  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Darstellung.** Jörgensen (J. pr. [2] 16. 345; vergl. auch Norton, J. pr. [2] 2. 469) wäscht den Niederschlag, welcher durch Vermischen der Lsgn. von 1 Mol. Wasserstoffplatinchlorid und 2 Mol.  $\text{AgNO}_3$  entsteht und die Zusammensetzung  $\text{PtCl}_4 + 2\text{AgCl}$  besitzt, mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  aus und erw. alsdann mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf dem Wasserbade, wodurch Zersetzung in  $\text{AgCl}$  und sich lösendes  $\text{PtCl}_4$  erfolgt; aus der zuerst auf dem Wasserbade, später über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdunstenden, rothgelben Lsg. kryst. das Salz heraus. Nach Engel (Bl. 50. 100) bleibt neutrales  $\text{PtCl}_4$  gelöst, wenn man zur Lsg. des Wasserstoffplatinchlorids diejenige Menge  $\text{AgNO}_3$  hinzufügt, welche zur Fällung der freien  $\text{HCl}$  nothwendig ist, oder die Lsg. mit der berechneten Menge Platinoxid neutralisirt.  $\text{H}_2\text{O}$ -freies  $\text{PtCl}_4$  bildet sich nach Pigeon (C. r. 108. 1009), wenn Platinschwamm mit  $\text{SeCl}_4$  im molekularen Verhältnisse gemischt und mit  $\text{AsCl}_3$  im zugeschmolzenen Rohr erh. wird;  $\text{SeCl}_4$  verflüchtigt sich bei  $200^\circ$ , während die Zersetzung des  $\text{PtCl}_4$  in  $\text{PtCl}_2$  und  $\text{Cl}_2$  erst bei ca.  $440^\circ$  beginnt. Auch bildet sich nach Pigeon (C. r. 110. 77)  $\text{PtCl}_4$ , wenn Wasserstoffplatinchlorid im  $\text{Cl}$ -Strom auf  $360^\circ$  erh. wird.

**Eigenschaften.** Schöne, grosse, nicht zerfliessliche, wie es scheint monokline (Quesneville, Mon. scient. [3] 6. 659) Kryst.; 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  lassen sich mit Leichtigkeit abspalten, das fünfte nur bei gleichzeitiger  $\text{Cl}$ -Entwickelung. Die Lsg. gibt mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  versetzt nur allmählich einen Niederschlag (Jörgensen l. c.).  $\text{HCl}$  verbindet sich mit  $\text{PtCl}_4$  erst bei  $50^\circ$  unter theilweiser Verflüssigung und Bildung des Chlorhydrates (Engel l. c.). Bildungswärme für  $\text{Pt}$  (fest) +  $\text{Cl}_4$  (Gas) =  $\text{PtCl}_4$  (fest) 59,8 Cal. (Pigeon l. c.).  $\text{PtCl}_4$  besitzt grosse Neigung, mit  $\text{HCl}$  und anderen  $\text{Cl}$ -Verbindungen (unter anderem auch mit den Chloriden der meisten organischen Basen) Doppelsalze zu bilden; desgleichen vereinigt es sich mit Alk. (Schützenberger, C. r. 70. 1134; A. Suppl. Bd. 8. 235) und Schwefeläthyl (Blomstrand, J. pr. [2] 27. 189) zu gut charakterisirten Verbindungen. Ueber die Verbindungen mit  $\text{NH}_3$  siehe Platinbasen.

**Wasserstoffplatinchlorid, Platinchlorwasserstoffsäure**  
(gewöhnlich Platinchlorid genannt).

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ ; MG. 516,18; 100 Thle. enthalten 37,63 Pt, 0,39 H, 41,11 Cl, 20,87  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Darstellung.** Man löst Pt in Königswasser und dampft die Lsg. im Wasserbade bis zur Syrupkonsistenz unter wiederholtem Zusatz von HCl ein. Die Verbindung scheidet sich alsdann während des Erkaltes in rothbraunen, strahligen Kryst. aus.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  bildet sich auch, wenn Ammoniumplatinchlorid durch Königswasser (Fr. Stolba, Ch. C. 1888. 1024; Listy chemické, Prag) oder in  $\text{H}_2\text{O}$  suspendirt, in der Wärme durch Cl (Pigeon, C. r. 110. 77) zersetzt wird. Ueber den  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt siehe Weber (P. A. 131. 441), Jörgensen (J. pr. [2] 16. 345), Topsoë (N. Arch. ph. nat. 35. 58; J. 1868. 273).

**Eigenschaften.** Zerfliesslich; SG. 2,431. Bildungswärme für  $\text{Pt} + \text{Cl}_2 + 2\text{HCl}$  (gelöst) 84,6 Cal. (Thomsen). für  $\text{PtCl}_4$  (fest)  $+ 2\text{HCl} = \text{PtCl}_4 \cdot 2\text{HCl}$  (gelöst) (1 Aeq. = 5 l) 24,8 Cal. (Pigeon l. c.). Wird die wässrige Lsg. mit 2 Mol. NaOH neutralisirt, so beträgt die Wärmetönung nach Thomsen (J. pr. [2] 15. 436) —27,2 Cal. Die HCl lässt sich ohne Zersetzung des  $\text{PtCl}_4$  nicht entfernen (siehe jedoch  $\text{PtCl}_4$ ). Ueber KOH im Vakuum verliert die Verbindung 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Pigeon l. c.). Ueber die Reaktionen der Lsg. siehe bei Platinoxyd. Bemerkenswerth ist die Schwerlöslichkeit des K- und  $\text{NH}_4$ -Salzes, sowie der Salze vieler organischer Basen. Man macht hiervon häufig Anwendung zur Abscheidung des K und  $\text{NH}_4$  behufs deren quantitativer Bestimmung, und der organischen Basen behufs deren Reindarstellung.

**Nitrosochloridplatinchlorid**  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NOCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  bildet sich stets neben Wasserstoffplatinchlorid, wenn Pt in Königswasser gelöst wird; man erhält es als gelben Niederschlag, wenn die Lsg. des Wasserstoffplatinchlorids mit rauchender  $\text{HNO}_3$  behandelt wird. Braungelbes, zerfliessliches Pulver, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. unter Entwicklung von NO, wird sowohl durch KOH wie durch HCl leicht zersetzt (Weber, P. A. 131. 441).

**Nitrosokaliumplatinchlorid**, wahrscheinlich  $\text{PtCl}_4 \cdot \text{NO} \cdot 2\text{KCl}$ , bildet sich neben Kaliumplatinchlorid, wenn eine konz. Lsg. von Kaliumplatinnitrit mit überschüssiger HCl gelinde erw. wird; gelbkryst. Niederschlag (Vezès, C. r. 110. 757).

**Phosphorchlorürplatinchlorid**  $\text{PtCl}_4 + \text{PCl}_3$  (Schützenberger l. c.) bildet sich, wenn Cl auf Phosphorchlorürplatinchlorür einwirkt. Der von Baudrimont (C. r. 53. 637; J. 1861. 114) durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf Pt erhaltene Körper war wahrscheinlich ein Gemenge dieser Verbindung mit Phosphorplatinchlorür. Orangegelbes Pulver, stark rauchend, zerfliesslich, wird bei  $200^\circ$  in  $\text{PCl}_3$  und  $\text{PtCl}_4$  (?) zersetzt.

**Zirkonoxypyatinchlorid**  $\text{PtCl}_4 + \text{ZrOCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ , kleine, honiggelbe, rhombische Tafeln (Nilson, B. 1876. 1056, 1142).

**Zinnplatinchlorid**  $\text{PtCl}_4 + \text{SnCl}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ , kleine, hellgelbe, dünne, tafelförmige Kryst. (Nilson l. c.).

**Thoriumplatinchlorid**  $\text{PtCl}_4 + \text{ThCl}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ , orangerothe, sehr zerfliessliche Tafeln (Cleve, Bl. [2] 21. 118, 197, 247, 345).

**Kaliumplatinchlorid**  $\text{PtCl}_4 + 2\text{KCl} = \text{K}_2\text{PtCl}_6$ ; MG. 484,58; 100 Thle. enthalten 16,11 K, 40,1 Pt, 43,79 Cl. Entsteht als gelber, kryst. Niederschlag, wenn die konz. Lsg. eines K-Salzes mit einer Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid vermischt wird. Schwer lösl. in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  (108 Thle. von  $15^\circ$ , 89,3 Thle. von  $20^\circ$ ), leichter in heissem (19 bis 19,3 Thle. von  $100^\circ$ ), fast unlösl. in absolutem Alk. (1 Thl. in 42600 Thln., Precht, Fr. 1879. 509). SG. 3,344 (Schröder, Dichtigkeitsmessungen, Heidelberg 1878; J. 1879. 32), nach Bödecker 3,586. Lösungswärme nach Thomsen (J. pr. [2] 15. 436)  $-13,76$  Cal., Bildungswärme für  $\text{Pt}, \text{K}_4, 2\text{KCl}$  89,5 Cal., für  $\text{PtCl}_4$  (fest) +  $2\text{KCl}$  (fest) =  $\text{PtCl}_4, 2\text{KCl}$  (fest) nach Pigeon (l. c.) 29,7 Cal. Kryst. regulär, meist in Octaëdern. Durch Glühen wird es, jedoch schwierig, zersetzt in Pt, Cl und KCl; leichter geht die Zersetzung im H-Strome oder bei Gegenwart von organischen Substanzen (Oxalsäure) vor. Ueber Doppelverbindungen von  $\text{PtCl}_4$  mit KBr oder  $\text{PtBr}_4$  mit KCl vergl. Pitkin (Ch. N. 41. 118).

**Natriumplatinchlorid**  $\text{PtCl}_4 + 2\text{NaCl} + 6\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{PtCl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ ; MG. 560,28; 100 Thle. enthalten 34,68 Pt, 37,88 Cl, 8,21 Na, 19,23  $\text{H}_2\text{O}$ . Hellrothe, durchsichtige, trikline Kryst., isomorph dem Bromid, in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. lösl., nach Precht (l. c.) in absolutem Alk. leichter lösl. als in 95%igem, in Ae. unlösl. Lösungswärme des  $\text{H}_2\text{O}$ -freien Salzes 8,54 Cal., die des  $\text{H}_2\text{O}$ -haltigen  $-10,6$  Cal. (Thomsen, J. pr. [2] 18. 1), Bildungswärme für  $\text{Pt}, \text{Cl}_4, 2\text{NaCl}$  nach Thomsen ([2] 15. 436) 73,7 Cal., nach Pigeon (C. r. 110. 77) für  $\text{PtCl}_4$  (fest) +  $2\text{NaCl}$  (fest) =  $\text{PtCl}_4, 2\text{NaCl}$  13,9 Cal. SG. des  $\text{H}_2\text{O}$ -haltigen Salzes nach Topsoë (Ch. C. 4. 76) 2,5.

**Lithiumplatinchlorid**  $\text{PtCl}_4 + 2\text{LiCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ , sechsgliedrige, orangegelbe Kryst., welche an der Luft verwittern und matt werden (zerfliesslich, Gmelin-Kraut, 3. 1174), llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk., nicht in Ae. lösl. Das  $\text{H}_2\text{O}$  entweicht bei  $180^\circ$ .

**Rubidiumplatinchlorid**  $\text{PtCl}_4 + 2\text{RbCl}$ , ähnlich dem Kaliumplatinchlorid, lösl. in 740 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $15^\circ$  und in 157 Thln. von  $100^\circ$  (Crookes, Ch. N. 9. 37), in 709 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $20^\circ$  und in 158 Thln. von  $100^\circ$  (Bunsen).

**Cäsiumplatinchlorid**  $\text{PtCl}_4 + 2\text{CsCl}$ , dem K- und Rb-Salze ähnlich, lösl. in 1266 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $20^\circ$  und in 158 Thln. von  $100^\circ$  (Bunsen); nach Crookes in 1308 Thln. von  $15^\circ$  und in 261 Thln. von  $100^\circ$ .

**Ammoniumplatinchlorid**, Platinsalmiak  $\text{PtCl}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ ; MG. 442,54; 100 Thle. enthalten 6,33 N, 1,81 H, 43,91 Pt, 47,95 Cl; gelber, kryst. Niederschlag, den vorigen ähnlich, lösl. in 150 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $15^\circ$  und in 80 Thln. von  $100^\circ$ , unlösl. in Alk., Ae. und Salmiaklsg. SG. 2,936 (Schröder l. c.), 3,065 (Topsoë l. c.). Zersetzt sich in der Glühhitze unter Zurücklassung von fein zertheiltem, metallischem Pt (Platinschwamm).

**Calciumplatinchlorid**  $\text{PtCl}_4 + \text{CaCl}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$  (8  $\text{H}_2\text{O}$  Bonsdorff), hellgelbe, etwas zerfliessliche Kryst. (Topsoë, J. 1868. 273 aus N. Arch. ph. nat. 35. 58), leicht in absolutem Alk. lösl. (Precht l. c.).

**Strontiumplatinchlorid**  $\text{PtCl}_4 + \text{SrCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , ähnlich dem vorigen (Bonsdorff, P. A. 17. 250).



**Baryumplatinchlorid**  $\text{PtCl}_4 + \text{BaCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , nach Topsoë monoklin, SG. 2,868, wird von absolutem Alk. in  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{PtCl}_4$  (?) zerlegt (Bonsdorff l. c.; Topsoë, A. W. 69. 261; J. 1868. 273; Precht l. c.).

**Berylliumplatinchlorid**  $\text{PtCl}_4 + \text{BeCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , mehr oder weniger dunkelgelbe, viergliedrige, hygroskopische Kryst., in Alk. leicht, in Ae. unlösl.; verliert bei  $100^\circ$  4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  und zersetzt sich bei  $150^\circ$  (Welkow, B. 1873. 1288, Thomsen, B. 1870. 827; 1874. 75).

**Magnesium-** (SG. 2,437), **Zink-**, **Cadmium-** (SG. 2,882), **Kupfer-** (SG. 2,734), **Mangan-** (SG. 2,692), **Eisen-** (SG. 2,714), **Kobalt-**, **Nickel-** (SG. 2,789) -**platinchlorid** krystallisiren mit  $6\text{H}_2\text{O}$ , sechsgliedrig, unter einander isomorph, sowie mit den analogen Pd- und Sn-Salzen; gelb, sehr lösl. Das Cd-Salz wird bei  $100^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$ -frei. Das Mg-Salz und Mn-Salz kryst. unter  $20^\circ$  mit 12 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  gleichfalls sechsgliedrig. SG. des Mg-Salzes 2,06, des Mn-Salzes 2,112 (Topsoë l. c.; Bonsdorff l. c.).

**Bleiplatinchlorid**  $\text{PtCl}_4 + \text{PbCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (Topsoë l. c.)  $+ 4\text{H}_2\text{O}$  (Birnbaum, J. 1867. 319) wird aus der Lsg. von  $\text{PbCl}_2$  in konz., möglichst neutraler Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid erhalten. Hellgelbe (Topsoë l. c.), orangerothe (Birnbaum l. c.), würfelförmige Kryst., welche über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verwittern und in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. lösl. sind (Birnbaum l. c.). SG. 3,681; wird durch heisses  $\text{H}_2\text{O}$  unter Abscheidung von  $\text{PbCl}_2$  zersetzt (Topsoë l. c.).

**Thalliumplatinchlorid**  $\text{PtCl}_4 + \text{TlCl}_2$ , gelber Niederschlag, in  $\text{H}_2\text{O}$  sehr wösl., 1 Thl. in 15585 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $15^\circ$  und in 1948 Thln. von  $100^\circ$  (Crookes l. c.).

**Silberplatinchlorid**  $\text{PtCl}_4 + 2\text{AgCl}$  wird aus einer Lsg. von 1 Mol. Wasserstoffplatinchlorid durch eine Lsg. von 2 Mol.  $\text{AgNO}_3$  gefällt. Wird durch kaltes  $\text{H}_2\text{O}$  zerlegt in  $\text{AgCl}$  und sich lösendes  $\text{PtCl}_4$  (Jörgensen l. c.).

**Silberplatinoxchlorid**  $\text{PtCl}_2\text{O} + 2\text{AgCl} + \text{H}_2\text{O}$  bildet sich in der Wärme oder bei Anwendung von 4 Mol.  $\text{AgNO}_3$ ; gelbes, nach dem Trocknen chamoisgefärbtes Pulver (Jörgensen l. c.).

$\text{PtCl}_4 + 2\text{AgCl} + 2\text{NH}_3$  fällt aus einer mit viel  $\text{NH}_3$  versetzten Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid durch ammoniakalische Ag-Lsg., in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., verliert bei  $100^\circ$  das  $\text{H}_2\text{O}$  und wird durch  $\text{KOH}$  schon in der Kälte unter Verlust von  $\text{NH}_3$  zersetzt (Birnbaum, J. 1867. 319).

**Quecksilber(chlorid)platinchlorid** bildet sich, wenn  $\text{HgCl}$  auf Wasserstoffplatinchlorid einwirkt, unter Ausscheidung von metallischem Hg, konnte jedoch nicht von konstanter Zusammensetzung erhalten werden (Birnbaum l. c.).

**Yttriumplatinchlorid**  $5\text{PtCl}_4 + 2\text{Y}_2\text{Cl}_6 + 52\text{H}_2\text{O}$  ( $51\text{H}_2\text{O}$ , Nilson, B. 1876. 1056, 1142), grosse, gut ausgebildete, tief orangegelbe Kryst., welche über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  18 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren (Cleve, Bl. [2] 21. 197, 247, 345).

**Lanthanplatinchlorid**  $2\text{PtCl}_4 + \text{La}_2\text{Cl}_6 + 27\text{H}_2\text{O}$  (nach Marignac <sup>II</sup>  $4\text{LaCl}_3 + 3\text{PtCl}_4 + 36\text{H}_2\text{O}$ ), grosse, quadratische, orangefarbige Tafeln, sehr lösl., verlieren über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 Mol. und bei  $100$  bis  $110^\circ$  18 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Cleve, B. 1878. 910; Marignac l. c.).

<sup>II</sup>  $3\text{PtCl}_4 + \text{La}_2\text{Cl}_6 + 24\text{H}_2\text{O}$  wurde von Frerichs und Schmidt (A. 191. 331) beschrieben.

**Cerplatinchlorid**  $2\text{PtCl}_4 + \text{Ce}_2\text{Cl}_6 + 26$  (27 Cleve l. c.)  $\text{H}_2\text{O}$  (Jolin, Bl. [2] 21. 534; nach Marignac l. c.  $3\text{PtCl}_4 + 4\overset{\text{II}}{\text{CeCl}_2} + 36\text{H}_2\text{O}$ ), grosse, tetragonale, orangefarbige, in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. sehr lösl. Tafeln, welche an feuchter Luft zerfliessen und bei  $110^\circ$  18 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren.

$3\text{PtCl}_4 + 2\text{Ce}_2\text{Cl}_6 + 24\text{H}_2\text{O}$  ist von Holzmann (J. pr. 84. 80) beschrieben.

**Didymplatinchlorid**  $2\text{PtCl}_4 + \text{Di}_2\text{Cl}_6 + 21\text{H}_2\text{O}$  (Cleve l. c.),  $3\text{PtCl}_4 + 4\text{DiCl}_2 + 36\text{H}_2\text{O}$  (Marignac), orangeroth, in feuchter Luft zerfliesslich, in  $\text{H}_2\text{O}$  sehr lösl., isomorph mit Ce- und La-Salz, verliert über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .

$3\text{PtCl}_4 + \text{Di}_2\text{Cl}_6 + 24\text{H}_2\text{O}$ , schön dunkelorangefarbige Tafeln (Frichs und Schmidt l. c.).

**Erbiumplatinchlorid**  $2\text{PtCl}_4 + \text{Er}_2\text{Cl}_6 + 21\text{H}_2\text{O}$ , grosse, tafelförmige, äusserst zerfliessliche Kryst., verliert über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  7 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Cleve l. c.).

**Aluminiumplatinchlorid**  $2\text{PtCl}_4 + \text{Al}_2\text{Cl}_6 + 30\text{H}_2\text{O}$ , orangegelbe, zerfliessliche, grosse (trikline, Schrauf) Kryst., in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. lösl., in Ae. unlösl., schmilzt bei  $52^\circ$ , verliert bei  $120^\circ$  24 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Welkow, B. 1874. 308; vergl. auch Salm-Horstmar, P. A. 99. 638).

**Indiumplatinchlorid**  $5\text{PtCl}_4 + \text{In}_2\text{Cl}_6 + 36\text{H}_2\text{O}$ , honiggelbe, schiefe, vierseitige Prismen mit schiefer Endfläche, welche an der Luft schnell zerfliessen und bei  $100^\circ$  18 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren (Nilson, B. 1876. 1056, 1142).

**Ferroplatinchlorid** siehe oben.

**Ferriplatinchlorid**  $2\text{PtCl}_4 + \text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 21\text{H}_2\text{O}$ , grosse, tafelförmige, äusserst zerfliessliche Kryst., verliert über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  7 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Nilson l. c.).

**Chromplatinchlorid**  $2\text{PtCl}_4 + \text{Cr}_2\text{Cl}_6 + 21\text{H}_2\text{O}$ , grüne, vierseitige, zerfliessliche Prismen, verliert bei  $100^\circ$  10 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Nilson l. c.).

**Vanadinoxyplatinchlorid**  $\text{PtCl}_4 \cdot \text{VOCl}_3 + 10,5\text{H}_2\text{O}$ , dunkelgrüne Krystallmasse, aus deren Lsg. bei überschüssigem Wasserstoffplatinchlorid, prachtvoll grüne, tafelförmige Kryst. sich ausscheiden (Brauner, M. 3. 58; J. 1882. 351).

## Platin und Brom.

**Platinbromür**  $\text{PtBr}_3$ ; MG. 335,82; 100 Thle. enthalten 54,91 Pt, 45,09 Br. Man erh. Wasserstoffplatinbromid auf  $200^\circ$  und laugt mit heissem  $\text{H}_2\text{O}$  aus (Topsoë, N. Arch. ph. nat. 35. 58; 45. 223; J. 1868. 273). Grünbraunes Pulver, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., ziemlich llösl. in HBr und KBr; zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf  $200^\circ$ .

**Kaliumplatinbromür**  $\text{PtBr}_2 + 2\text{KBr}$ ; MG. 591,4 bildet sich nach Thomsen (J. pr. [2] 15. 295), wenn 1 Mol. Kaliumplatinchlorür und 4 Mol. NaBr durch eine sehr geringe Menge  $\text{H}_2\text{O}$  kochend zersetzt werden, so dass der grösste Theil des NaCl sich abscheidet; aus der abgesaugten, erkaltenden Lsg. kryst. das Doppelsalz heraus; grosse, fast schwarze, rhombische Octaëder oder braunrothe, sehr llösl. Nadeln. Bildungswärme nach Thomsen (J. pr. [2] 15. 436) für Pt, Br, 2KBr 32,3 Cal.; die Lösungswärme  $-10,5$  Cal.

**Platinbromid.**

$\text{PtBr}_4$ ; MG. 513,34; 100 Thle. enthalten 37,85 Pt, 62,15 Br.

**Darstellung.** Wasserstoffplatinbromid wird auf 180 bis 200° erh., bis keine Dämpfe von HBr mehr bemerkbar sind; die Lsg. des Rückstandes in kochendem  $\text{H}_2\text{O}$  wird eingedampft und der Rückstand wieder auf 180° erh.; nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation ist der Rückstand rein (Halberstadt, B. 1884. 2962; V. Meyer und H. Zublin, B. 1880. 404).

**Eigenschaften.** Dunkelbraunes, nicht hygroskopisches Pulver, schwer in  $\text{H}_2\text{O}$  (100 g der ges. Lsg. enthalten bei 20° 0,41 g  $\text{PtBr}_4$ ), leichter in absolutem Alk. und Ae. lösl., ebenso in HBr. Die alkoholische und ätherische Lsg. scheiden in der Wärme Platinmohr aus.  $\text{AgNO}_3$  gibt einen braunen Niederschlag.  $\text{PtBr}_4$  bildet mit HBr und anderen Br-Verbindungen Doppelverbindungen, welche nach Topsoë (l. c.) sämmtlich isomorph sind mit den entsprechenden Doppelsalzen des  $\text{PtCl}_4$  und  $\text{SnCl}_4$ , sowie mit den Doppelbromiden des Sn, Ti, Zr und Si. Sie werden sämmtlich erhalten durch Vereinigung der Komponenten oder durch Auflösen von Oxyden resp. Carbonaten in der Lsg. des Wasserstoffplatinbromids.

**Wasserstoffplatinbromid**  $\text{PtBr}_4 + 2\text{HBr} = \text{H}_2\text{PtBr}_6 + 9\text{H}_2\text{O}$ ; MG. 846,5. Man erh. Platinschwamm mit etwas Br und HBr (Sied. 126°) im zugeschmolzenen Rohr auf 180° (Halberstadt l. c.); oder man löst Platinschwamm in einem Gemisch von  $\text{HNO}_3$  und HBr, letztere im Ueberschuss, und verdunstet die Lsg. über Aetzkalk (Gmelin-Kraut, III. 1081; Topsoë l. c.). Die Kryst. werden am besten mit  $\text{CS}_2$  auf einem Asbestfiltrum ausgewaschen (Halberstadt l. c.). Karminrothe, durchsichtige, etwas zerfliessliche Prismen, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk., Ae., Chloroform und Essigsäure, schmilzt bei 100° unter theilweiser Zersetzung (Topsoë l. c.).

**Nitrosoplalinbromid**  $\text{PtBr}_4 + 2\text{NOBr}$  wird erhalten, wenn Platinchwamm mit HBr und überschüssiger  $\text{HNO}_3$  erh. wird; dunkelbraunes, aus mikroskopischen Würfeln bestehendes Pulver, an der Luft zerfliesslich; wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt unter Entwicklung rother Dämpfe (Topsoë l. c.).

**Kaliumplatinbromid**  $\text{PtBr}_4 + 2\text{KBr} = \text{K}_2\text{PtBr}_6$ ; MG. 750,92 (auch durch Abdampfen von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  mit überschüssigem KBr zu erhalten) (Pitkin, Ch. N. 41. 118). Schön rothe Octaëder (Gmelin-Kraut III. 1163) SG. 4,541 (Topsoë l. c.). 1 Thl. löst sich bei 20° in 48,5 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  (Halberstadt l. c.), bei 100° in 10 Thln. siedendem  $\text{H}_2\text{O}$  (Pitkin l. c.). Lösungswärme nach Thomsen 12,2 Cal. Bildungswärme für Pt,  $\text{Br}_4$ , 2KBr = 59,3 (Thomsen l. c.). Doppelverbindungen von  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  und  $\text{K}_2\text{PtBr}_6$  sind von Pitkin (l. c.) beschrieben.

**Natriumplatinbromid**  $\text{PtBr}_4 + 2\text{NaBr} = \text{Na}_2\text{PtBr}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ ; MG. 826,62 wird erhalten, wenn man eine konz. Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid mit wässriger HBr bis zur Verflüchtigung der HCl erh. und alsdann mit 2 Mol. NaBr versetzt. Unregelmässig ausgebildete, meist tafelförmig entwickelte Prismen (Thomsen, J. pr. [2] 15. 295). SG. 3,32.

(Topsoë l. c.). Lösungswärme des  $H_2O$ -freien Doppelsalzes  $Na_2PtBr_6$  nach Thomsen (J. pr. [2] 15. 436) 9,99 Cal., die des  $H_2O$ -haltigen Salzes —8,55 Cal. Bildungswärme von  $Pt, Br_4, 2NaBr$  fand derselbe 46,79 Cal.

**Ammoniumplatinbromid**  $PtBr_4 + 2NH_4Cl$ ; MG. 708,88; glänzende Octaëder, SG. 4,2 (Topsoë l. c.). 100 Thle. der bei  $20^\circ$  ges. Lsg. enthalten 0,59 Thle. des Salzes (Halberstadt l. c.).

**Calciumplatinbromid**  $PtBr_4 + CaBr_2 + 12H_2O$ ,

**Strontiumplatinbromid**  $PtBr_4 + SrBr_2 + 10H_2O$  (SG. 2,923) und

**Baryumplatinbromid**  $PtBr_4 + BaBr_2 + 10H_2O$  (SG. 3,713, Topsoë l. c.) bilden karmoisinrothe, blätterige, etwas zerfliessliche Kryst.

Die Doppelsalze des **Mg** (SG. 2,802), **Mn** (SG. 2,759), **Zn** (SG. 2,877) und **Co** (SG. 2,762) kryst. mit 12 Mol.  $H_2O$  in rhomboëdrischen Formen, isomorph den entsprechend zusammengesetzten Chloriden, sind zerfliesslich und sehr lösl.

**Nickelplatinbromid**  $PtBr_4 + NiBr_2 + 6H_2O$  kryst. gleichfalls rhomboëdrisch (SG. 3,715, Topsoë l. c.).

**Bleiplatinbromid**, glänzende, rothbraune Körner, SG. 6,025, in wenig  $H_2O$  lösl.; wird durch viel  $H_2O$  unter Abscheidung von  $PbBr_2$  zersetzt (Topsoë l. c.).

**Kupferplatinbromid**  $PtBr_4 + CuBr_2 + 8H_2O$ , grosse, tafelförmige, scheinbar rhombische, zerfliessliche Kryst. (Topsoë l. c.).

## Platin und Jod.

**Platinjodür**  $PtJ_2$ ; MG. 447,38; 100 Thle. enthalten 43,43 Pt, 56,57 J; bildet sich nach Lasseigne (jedoch nicht rein, Topsoë, N. Arch. ph. nat. 38. 207; Ch. C. 1870. 683), wenn  $PtCl_2$  mit einer etwas konz. Lsg. von KJ gekocht wird. Schwarzes, schweres Pulver, unveränderlich an der Luft, unlösl. in  $H_2O$  und Alk., in geringer Menge lösl. in HJ. Bei  $300$  bis  $350^\circ$  wird es zu metallischem Pt reduziert. KHO und NaHO fällen Platinhydroxydul.  $PtJ_2$  bildet mit Nitriten eine grosse Reihe gut charakterisirter Doppelsalze. Platojodonitrite S. 811.

**Platinjodid**  $PtJ_4$ ; MG. 700,74; 100 Thle. enthalten 27,74 Pt, 72,26 J, aus Platinschwamm und J im zugeschmolzenen Rohr bei nicht zu hoher T. oder aus HJ und  $PtO_2$  (Clementi, Cimenti [2] 192; J. 1855. 420); aus Wasserstoffplatinchlorid mit HJ in der Kälte (Topsoë l. c.). In der Hitze, oder durch KJ wird ein Gemenge oder eine Verbindung von  $PtJ_2$  und  $PtJ_4$  gefällt (Clementi, Topsoë l. c.). Feines, schwarzes Pulver, welches bei  $130^\circ$  J verliert, unlösl. in  $H_2O$ , lösl. in HJ und in Lsgn. von Jodmetallen. Ueber Doppelverbindungen von  $PtCl_4$  mit  $PtJ_4$  siehe Mather (Am. 27. 257); Kämmerer (A. 148. 329).

Verbindungen mit anderen Jodiden werden durch Vereinigung der Komponenten erhalten oder wenn man die Lsgn. der J-Metalle mit Wasserstoffplatinchlorid zusammenkryst. lässt (Topsoë l. c.). Sie sind meist braun mit Metallglanz und ihre Lsgn. zersetzen sich im Licht oder in der Wärme unter Ausscheidung von  $PtJ_4$ .

**Wasserstoffplatinjodid**  $PtJ_4 + 2HJ = H_2PtJ_6 + 9H_2O$ , grosse, monokline Kryst., welche durch  $H_2O$  zersetzt werden, bei  $100^\circ$   $H_2O$  und HJ unter Zurücklassung von  $PtJ_4$  verlieren.

**Kaliumplatinjodid**  $\text{PtJ}_4 + 2\text{KJ} = \text{K}_2\text{PtJ}_6$ , SG. 5,031.

**Natriumplatinjodid**  $\text{PtJ}_4 + 2\text{NaJ} = \text{Na}_2\text{PtJ}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ , monoklin, SG. 3,707.

**Ammoniumplatinjodid**  $\text{PtJ}_4 + 2\text{NH}_4\text{J} = (\text{NH}_4)_2\text{PtJ}_6$ , regulär, SG. 4,61.

**Calciumplatinjodid**  $\text{PtJ}_4 + \text{CaJ}_2 = \text{CaPtJ}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$ , hexagonal, SG. 3,048.

**Baryumplatinjodid** etwas zerfliesslich.

Die Doppelsalze des **Mg** (SG. 3,458); **Mn** (SG. 3,604); **Fe** (SG. 3,455); **Ni** (SG. 3,549); **Co** (SG. 3,618); **Zn** (SG. 3,689) kryst. mit 9 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  hexagonal.

Das **Ni**-Salz kryst. bei höherer T. mit 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  und hat alsdann das SG. 3,976.

## Platin und Fluor.

**Platinfluorür**  $\text{PtFl}_3$ . Man bringt ein Bündel Platindrähte in eine dicke Platinröhre oder in eine Röhre von Flussspath, erh. auf Dunkelrothglut und leitet Fl hindurch. Dunkelrothe, geschmolzene Masse oder kleine gelbliche Kryst., sehr hygroskopisch; zersetzt sich bei Hellrothglut in Fl und Pt, welch letzteres kryst. zurückbleibt, mit etwas  $\text{H}_2\text{O}$  bildet es eine röthliche Lsg., welche sich jedoch bald unter Abscheidung von Platinhydroxyd zersetzt (Moisson C. r. 109. 807).

**Platinfluorid**  $\text{PtFl}_4$  (?) nur wenig bekannt. Man setzt zu einer vollkommen neutralen Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid so lange tropfenweise Fluorkalium, als ein Niederschlag von Kaliumplatinchlorid entsteht, filtr., dampft ab, behandelt den Rückstand mit Alk., vermischt die alkoholische Lsg. mit  $\text{H}_2\text{O}$  und dampft wieder ab. Gelbe, amorphe Masse, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., färbt sich bei 60° dunkelbraun und ist dann nicht mehr vollständig lösl. Die Doppelverbindungen mit KFl, NaFl und  $\text{NH}_4\text{Fl}$  sind gleichfalls amorph, wenig charakteristisch und werden durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt (Berzelius).

**Platinsiliciumfluorid** soll durch Auflösen von  $\text{PtO}_2$  in Kieselflussäure und Verdunsten der Lsg. als gummiartiger Rückstand erhalten werden.

## Platin und Schwefel.

### Platinsulfür.

PtS; MG. 226,28; 100 Thle. enthalten 85,87 Pt, 14,13 S.

Man zersetzt  $\text{PtCl}_2$  durch ein Sulfhydrat (Berzelius) oder erh. ein inniges Gemenge von Platinsalmiak und S in einer Retorte, bis  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und überschüssiger S ausgetrieben sind. In Kryst. erhielten Deville und Debray (C. r. 89. 587) PtS bei Rothglut aus 1 Thl. Pt, 10 Thln. Schwefelkies und 1 Thl. Borax. PtS, auf trockenem Wege dargestellt, ist von metallischgrauem Aussehen, auf nassem Wege ein schwarzes Pulver, sehr beständig, auch Säuren gegenüber, erglüht in einem H-Strom schon bei 19° unter Bildung von Platinschwamm und  $\text{H}_2\text{S}$ . Nach Böttger wirkt es auf Alk. oxydirend, ähnlich wie Platinmohr, nur schwächer.

**Kaliumplatinsulfür**  $K_2PtS_2$  bildet sich, gemengt mit Pt, wenn Kaliumplatinsulfoplatinat (s. u.) im H-Strom geglüht wird, gibt mit verd. HCl bei Zutritt der Luft  $PtS_2$ ; siehe auch Kaliumplatinsulfostannat.

### Platinsulfid.

$PtS_2$ ; MG. 258,26; 100 Thle. enthalten 75,23 Pt, 24,77 S.

Aus einer Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid fällt  $H_2S$  allmählich  $PtS_2$ ; dasselbe bildet sich, wenn eine Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid tropfenweise in die Lsg. eines Sulfhydrats eingegossen wird. Am sichersten erhält man reines  $PtS_2$  nach Geitner (A. 129. 358), wenn die durch  $SO_2$  entfärbte Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid im zugeschmolzenen Rohr auf  $120^\circ$  erh. wird. Nach dem Trocknen bei Luftabschluss braun bis schwarz oder stahlgrau. Bei Luftzutritt getrocknet, oxydirt es sich unter Bildung beträchtlicher Mengen von  $H_2SO_4$ . Bei Luftabschluss geglüht, verwandelt es sich in  $PtS$ ; bei Luftzutritt geglüht, verbrennt es wie Zunder und hinterlässt metallisches Pt.  $PtS_2$  wird von Säuren, ausser  $HNO_3$  und Königswasser, nicht angegriffen; löst sich schwierig in Lsgn. der Schwefelalkalien und wird aus diesen durch HCl wieder gefällt. Die Lsg. wird nach Riban (C. r. 85. 283) erleichtert, wenn gleichzeitig Sn, Sb und As vorhanden sind.

**Platinsulfürsulfid**  $Pt_2S_3 = PtS + PtS_2$ . Wird Kaliumplatinsulfoplatinat (s. u.) mit verd. HCl behandelt, so entsteht (Schneider, P. A. 138. 604; 148. 633; 149. 381)  $H_2Pt_4S_6$ , welches sich durch die Einwirkung der Luft in das Platinsesquisulfid  $Pt_2S_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$  umwandelt. Eine Verbindung von derselben Zusammensetzung bildet sich, wenn Dinatriumplatinsulfoplatinat (s. u.) mit dem Ueberschusse einer verd. Lsg. von Natriumplatinchlorid behandelt wird. Stahlgraues Pulver, SG. 5,52, verliert das  $H_2O$  bei  $120^\circ$ , verbrennt, an der Luft erh., wie Zunder, wird durch Erhitzen im H-Strom reduziert, widersteht den Mineralsäuren, selbst Königswasser wirkt nur träge ein.

$Pt_3S_6 = 4PtS + PtS_2$  erhielt Schneider (l. c.) durch Zusammenschmelzen von Platinsalmiak mit 1,5 Thln. S und 1,5 Thln.  $Na_2CO_3$ . Kleine, dunkelstahlgraue, lebhaft metallglänzende Prismen, welche in trockenem Zustande unveränderlich sind, feucht jedoch, besonders in der Wärme, sich leicht oxydiren. Hinterlässt, bei Luftabschluss geglüht,  $PtS$ , an der Luft geglüht, schwammförmiges Pt, ist gegen Säuren sehr beständig, wird leicht und vollständig durch schmelzenden  $KNO_3$  zersetzt. H reduziert es erst in der Hitze (Unterschied vom  $PtS$ ).

**Platinoxysulfid**  $PtOS + \frac{1}{2}$  bis  $1H_2O$  (E. v. Meyer, J. pr. [2] 15. 1) bildet sich, wenn  $PtS$ , der Luft ausgesetzt wird, neben  $H_2SO_4$  und  $SO_2$ . Schweres, schwarzes Pulver, wirkt stark oxydierend. H, CO,  $H_2S$  und  $SO_2$  werden schon in der Kälte, zum Theil unter starker Wärmeentwicklung verbrannt; desgleichen werden Eisenoxydulsalze, Alk., Methylalkohol, Toluol oxydirt, während  $KMnO_4$  reduziert wird.  $NH_3$  wird unter starker Wärmeentwicklung vollständig absorbiert. Das  $H_2O$  lässt sich nicht ohne Zersetzung der Verbindung entfernen.

Verbindungen der Platinsulfide mit andern Sulfiden, Schneider (P. A. 136. 105; 138. 604; 139. 661; 148. 633; 149. 381).

**Kaliumplatinsulfoplatinat**  $K_2Pt_4S_6 = K_2S + 3PtS + PtS_2$ . 1 bis 2 Thle. Platinschwamm werden mit 6 Thln.  $K_2CO_3$  und 6 Thln. S zusammengeschmolzen; die geschmolzene Masse wird alsdann mit  $H_2O$  behandelt. Kleine, harte, scharf und deutlich ausgebildete, luftbeständige, sechseckige, blaugraue Tafeln, mit lebhaftem Metallglanz. SG. bei  $15^\circ$  6,44. Verbrennt, an der Luft erh., wie Zunder; gibt mit verd.  $HCl$   $H_2Pt_4S_6$ , welches an der Luft in  $Pt_2S_3$  übergeht.

**Natriumplatinsulfoplatinat**  $Na_2Pt_4S_6 = Na_2S + 3PtS + PtS_2$  bildet sich neben der folgenden Verbindung, wenn 1 Thl. Platinschwamm, 2 Thle.  $Na_2CO_3$  und 2 Thle. S zusammengeschmolzen werden und die geschmolzene Masse mit  $H_2O$  ausgelaugt wird. SG. 6,27 bei  $15^\circ$ .

**Dinatriumplatinsulfoplatinat**  $Na_4Pt_3S_6 = 2Na_2S + 2PtS + PtS_2$  bildet sich, wenn ein inniges Gemenge von 1 Thl. Platinschwamm, 6 Thln.  $Na_2CO_3$  und 6 Thln. S zusammengeschmolzen und die Masse mit kaltem  $H_2O$  behandelt wird. Kupferrothe, dünne Prismen, an der Luft leicht zersetzbar.  $HCl$  scheidet eine H-Verbindung aus, welche an der Luft zu  $PtS_2$  oxydirt wird. Das Na lässt sich durch Behandlung mit Metallsalzen gegen andere Metalle austauschen; es sind so dargestellt worden die Ag-, Tl-, Cu-, Pb- und Hg-Verbindung (letztere als Doppelverbindung mit 2 Mol.  $HgCl_2$ ). Durch Behandlung mit einer verd. Lsg. von Natriumplatinchlorid wird sämmtliches Na durch Pt ersetzt und es entsteht die Verbindung  $Pt.Pt_3S_6 = Pt_2S_3$ .

**Platinsulfostannat**  $Pt_3SnS_6$  siehe Kaliumplatinsulfostannat.

**Tetraplatinsulfostannat**  $Pt_4SnS_6 = 4PtS + SnS_2$  bildet sich, wenn der Niederschlag, welchen  $NH_3$  in dem Gemische der Lsgn. von Wasserstoffplatinchlorid (1 Thl. Pt in 100 Thln.  $H_2O$ ) und  $SnCl_2$  hervorbringt, mit 1,5 Thln.  $Na_2CO_3$  und etwa 2 Thln. S zusammengeschmolzen wird; schwarzgraues, sehr beständiges (auch gegen Säuren) Krystallpulver.

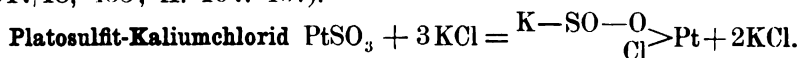
**Kaliumplatinsulfostannat**  $K_2Pt_3SnS_6 = K_2S + 3PtS + SnS_2$  wird erhalten, wenn 2 Thle. Platinschwamm, 1 Thl.  $SnS_2$ , 3 Thle.  $K_2CO_3$  und 3 Thle. S zusammengeschmolzen werden und die Masse mit  $H_2O$  ausgelaugt wird; dunkelcochenillerothes Pulver, mikroskopische, lebhaft glänzende, sechseckige Tafeln, bildet mit  $HCl$   $H_2Pt_3SnS_6$ , welches an der Luft schnell in  $Pt_3SnS_6$  übergeht. Durch Glühen im H-Strom bildet sich  $K_2PtS_2$  neben Pt und Sn.

**Natriumplatinsulfostannat**  $Na_3Pt_3SnS_6 = Na_2S + 3PtS + SnS_2$  wird erhalten, wenn ein inniges Gemenge von 1 Thl. Platinschwamm, 0,5 Thl.  $SnS_2$ , 3 Thln.  $K_2CO_3$ , 0,166 Thl.  $Na_2CO_3$  und 3 Thln. S zusammengeschmolzen wird; der vorigen Verbindung sehr ähnlich.

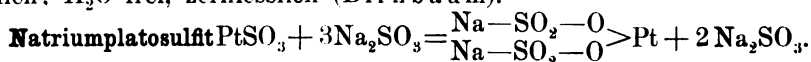
**Platosulfite.**  $SO_2$  macht aus den Verbindungen des Pt mit  $Cl$   $HCl$  frei, während umgekehrt die Platosulfite erst durch längeres Kochen mit  $HCl$  unter Abscheidung von  $SO_2$  zersetzt werden. Die hierher gehörigen Verbindungen, in welchen meist das Pt durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachzuweisen ist, sind besonders von Litton und Schnedermann (A. 42. 316), Lang (J. pr. 83. 415), Birnbaum (A. 139. 164; 152. 137; 159. 116) und Schottländer (A. 140. 200) untersucht worden.

**Kaliumplatosulfid**  $PtSO_3 + 3K_2SO_3 = \begin{matrix} K-SO_2-O \\ K-SO_2-O \end{matrix} Pt + 2K_2SO_3 + 1,5H_2O(2H_2O \text{ Birnbaum})$ . Man erh. eine Lsg. von Kaliumplatochlorür mit saurem Kaliumsulfid, wobei sie farblos wird (Lang l. c.) oder ma

leitet durch eine Lsg. von Kaliumsulfid, in welcher Platinhydroxyd suspendirt ist,  $\text{SO}_2$  bis zur Entfärbung, neutralisirt mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und dampft ein (Birnbäum). Schwach strohgelbe, mikroskopische, sechsseitige Prismen (Lang) oder farblose, sternförmig gruppirte Nadeln (Birnbäum), schwer in kaltem, leichter in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Die Lsg. wird durch  $\text{HCl}$  erst in der Wärme langsam und unter Entwicklung von  $\text{SO}_2$  zersetzt.  $\text{KOH}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , Ammoniumkarbonat und  $\text{H}_2\text{S}$  geben keinen Niederschlag, Schwefelammonium erst in der Siedehitze und nach Hinzufügung von  $\text{HCl}$ . Durch eine Lsg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  fällt, wie durch andere Na-Salze, das schwerer lösl. Na-Salz nieder.  $\text{BaCl}_2$  gibt einen Niederschlag, welcher sämmtliches Pt enthält. Ueber ein saures Salz, welches Lang nicht erhalten konnte, siehe Claus (Petersb. Akad. Bull. 6. 287; J. 1847/48, 453; A. 107. 137).



$\text{K}_2\text{PtCl}_6$  löst sich in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_3$  (in geringem Ueberschuss) auf dem Wasserbade zu einer gelben Flüss., aus welcher über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Kryst. von saurem Kaliumsulfat anschiessen. Die Mutterlauge gibt nach Zusatz von  $\text{KCl}$  schön orangegelbe Kryst., dem entsprechenden  $\text{NH}_4$ -Salz ähnlich:  $\text{H}_2\text{O}$ -frei, zerfliesslich (Birnbäum).



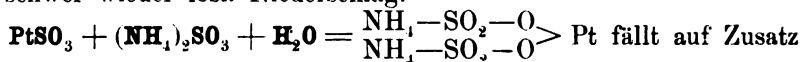
Man fällt schwefligsaures Platinoxidul (Lsg. von  $\text{PtO}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) oder das K-Doppelsalz mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder leitet durch eine Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid  $\text{SO}_2$  bis zur Sättigung und neutralisirt mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Lang, Birnbäum, Litton und Schnedermann). Nach Cleve (K. Sv. Vet. Acad. Handl. 10. 43; Gmelin-Kraut III. 1170) bildet es sich auch, wenn Platosemidiamminchlorid mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  gekocht wird. Weisses, amorphes Pulver oder mikroskopisch kleine verfilzte Nadeln. Das neben  $\text{H}_2\text{SO}_3$  getrocknete Salz enthält 14 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (nach Lang nur 3), wovon bei  $100^\circ$  11 Mol., die übrigen bei  $200^\circ$  entweichen. Wenig in kaltem, etwas mehr in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl.; unlösl. in  $\text{NaCl}$ -Lsg. und Alk. Aus der neutral reagirenden Lsg. fällt  $\text{NaCl}$  weisse Flocken. Gegen  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_4\text{HS}$  verhält sich die Lsg. wie die des K-Salzes. Säuren lösen es unter Entwicklung von  $\text{SO}_2$ ; nach Lang wirkt selbst ziemlich konz.  $\text{HCl}$  erst in der Siedehitze ein. Aus der Lsg. in  $\text{HCl}$  wird durch  $\text{NH}_3$  Magnus' grünes Salz gefällt.  $\text{BaCl}_2$  gibt einen Niederschlag, welcher sämmtliches Pt enthält.

$\text{PtSO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 = \text{Na}-\text{SO}_2-\text{O} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{Na}-\text{SO}_2-\text{O} \end{smallmatrix} > \text{Pt}$  wird erhalten, wenn die vorige Verbindung in möglichst wenig verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HCl}$  gelöst und die Lsg. verdunstet wird. Gelbliches Pulver, ziemlich leicht in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Die Lsg. wird durch  $\text{NaCl}$  nicht gefällt, verhält sich sonst wie die Lsg. des vorigen Salzes (Litton und Schnedermann, Birnbäum).

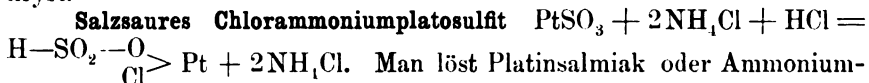
$\text{Ammoniumplatosulfid } \text{PtSO}_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 = \text{NH}_4-\text{SO}_2-\text{O} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{NH}_4-\text{SO}_2-\text{O} \end{smallmatrix} > \text{Pt} + 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ . Eine mässig verd. Lsg. von Ammoniumplatinchlorür wird mit neutralem Ammoniumsulfid versetzt; der sich bildende Niederschlag wird von der Mutterlauge getrennt, mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und neben Pottasche getrocknet. Weiss kryst., etwas in kaltem, leicht



in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., die Eigenschaften entsprechen dem K-Salze (Lang l. c.). Dasselbe Salz mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  erhält man, wenn man Platinhydroxyd in einer Lsg. von Ammoniumsulfite vertheilt,  $\text{SO}_2$  einleitet und die farblos gewordene Lsg. mit  $\text{NH}_3$  neutralisirt und eindampft; sternförmige Gruppen von kleinen Nadeln, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Die neutral reagirende Lsg. wird nicht durch Na-Salze gefällt; Alk. erzeugt einen in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  schwer wieder lösl. Niederschlag.



von Alk. nieder, wenn die Lsg. des vorigen Salzes mit  $\text{HCl}$  versetzt und mit  $\text{NH}_3$  neutralisirt wird (Birnbäum l. c.). Man erhält es auch nach Liebig (P. A. 17. 108), wenn die durch  $\text{SO}_2$  entfärbte Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid mit  $\text{NH}_3$  neutralisirt und mit Alk. vermischt wird. Durch Waschen mit Alk. wird es gereinigt. Weiss, kryst.



**Ammoniumplatosulfitammoniumchlorid**  $\text{PtSO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \begin{matrix} \text{NH}_4-\text{SO}_2-\text{O} \\ \text{NH}_4-\text{SO}_2-\text{O} \end{matrix} > \text{Pt} + 2\text{NH}_4\text{Cl}$  entsteht, wenn die vorige Verbindung mit saurem Ammoniumsulfite vermischt wird. Farblose, lebhaft glänzende, sehr zerfliessliche Prismen, welche über  $100^\circ$  leicht  $\text{NH}_3$  und  $\text{SO}_2$  verlieren.

$\text{PtSO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{HO}_2 = \begin{matrix} \text{NH}_4-\text{SO}_2-\text{O} \\ \text{NH}_4-\text{SO}_2-\text{O} \end{matrix} > \text{Pt} + \text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht, wenn Ammoniumplatinchlorür in eine konz. Lsg. von neutralem Ammoniumsulfite eingetragen und die farblose Flüss. neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdunstet wird; schwachgelbe, wie es scheint, zwei- und eingliedrige Kryst. mit eigenthümlich gekrümmten Flächen; luftbeständig, verwittert neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und verliert das  $\text{H}_2\text{O}$  zwischen  $100$  und  $110^\circ$  (Birnbäum l. c.).

**Kaliumplatosulfitchlorammonium**  $\text{PtSO}_3 + \text{KCl} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \begin{matrix} \text{K}-\text{SO}_2-\text{O} \\ \text{Cl} \end{matrix} > \text{Pt} + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ . Man neutralisirt die saure Verbindung  $\text{HSO}_3\text{Cl} > \text{Pt} + 2\text{NH}_4\text{Cl}$  mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und verdunstet neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; es bleibt eine kryst., faserige Masse, welche zwischen Papier gepresst und aus  $\text{H}_2\text{O}$  umkryst. wird. Orangegelbe, schöne zweigliedrige Kryst., sehr zerfliesslich (Birnbäum l. c.).

**Kaliumammoniumplatosulfitkaliumchlorid**  $\text{PtSO}_3 + \text{KCl} + (\text{K}, \text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \begin{matrix} \text{K}-\text{SO}_2-\text{O} \\ \text{NH}_4-\text{SO}_2-\text{O} \end{matrix} > \text{Pt} + \text{KCl}$ . Die farblose Lsg. von

Ammoniumplatinchlorür in saurem Ammoniumsulfid liefert vorsichtig verdunstet, farblose, schöne Kryst., deren Lsg. mit  $K_2CO_3$  neutralisirt und neben  $H_2SO_4$  verdunstet wird. Farblose, lebhaft glänzende Prismen, sehr zerflüsslich; das  $H_2O$  entweicht bei  $100^\circ$  (Birnbäum).

**Natriumplatotsulfitchlorammonium**  $PtSO_3 + NaCl + 2NH_4Cl + H_2O = Na-\overset{O}{\underset{Cl}{SO_2}} > Pt + 2NH_4Cl + H_2O$ . Man neutralisirt die saure Verbindung  $HSO_3 > Pt + 2NH_4Cl$  mit  $Na_2CO_3$  und dampft ohne

jede Erwärmung zur Syrupdicke ein; der sich ausscheidende Krystallbrei wird zwischen Filtrirpapier gepresst und aus  $H_2O$  umkryst. Feine, glänzende, orangefarbige, zerflüssliche Nadeln, welche bei  $100^\circ$  das  $H_2O$  verlieren (Birnbäum l. c.).

**Platotsulfitchlorbaryumchlorammonium**  $3PtSO_3 + 2BaCl_2 + 6NH_4Cl + 3H_2O$ . Man neutralisirt die saure Verbindung  $HSO_3 > Pt + 2NH_4Cl$  mit Aetzbaryt und lässt nach Lsg. des zuerst entstehenden Niederschlags langsam verdunsten. Rothgelbe Krystallblättchen in Warzen, bei  $100^\circ$   $H_2O$ -frei (Birnbäum, A. 159. 116). Ueber die **Ca**- und **Mg**-Verbindungen ebendasselbst.

**Silberplatotsulfit**  $PtSO_3 + 3Ag_2SO_3 = Ag-\overset{O}{\underset{SO_3}{SO_2}} > Pt + 2Ag_2SO_3$  wird aus dem K-Salz durch  $AgNO_3$  gefällt; farblos, lösl. in  $NH_3$  (Lang l. c.).

**Unterschwefligsaures Platinoxydulnatron**  $3Na_2S_2O_3 + PtS_2O_3 + 10H_2O$ . Man löst zerriebene Kryst. von Ammoniumplatinchlorür in einer konz. wässrigen Lsg. von unterschwefligsaurem Natron und vermischt mit dem zwei- bis dreifachen Vol. Alk. Es fällt ein schweres gelbes, bald zur schwefelgelben Krystallmasse erstarrendes Oel nieder, welches durch wiederholtes Lösen in wenig  $H_2O$  und nicht ganz vollständiges Füllen mit Alk. gereinigt, mit absolutem Alk. gewaschen und neben  $H_2SO_4$  getrocknet wird. Gelbliche Krystallmasse, sehr lösl. in  $H_2O$ ; durch  $HCl$  fällt aus der Lsg. in der Kälte langsam, in der Hitze sogleich Schwefelplatin unter Entwicklung von  $SO_2$ .  $NaOH$  und  $H_2S$  geben keinen Niederschlag (Schottländer, A. 140. 200).

**Platinsulfit** ist nicht in fester Form erhältlich, wohl aber in Verbindung mit schwefligsauren Alkalien.

**Kaliumplatinsulfit**  $PtSO_3 + K_2SO_3 + H_2O$ . Man leitet in  $H_2O$ , in welchem Platinhydroxyd suspendirt ist,  $SO_2$  unter Vermeidung eines Ueberschusses, und vermischt die filtr., tiefdunkelrothbraune Lsg., welche nur schwach nach  $SO_2$  riechen darf, mit einer Lsg. von Kaliumsulfid und schliesslich mit  $K_2CO_3$  bis zur alkalischen Reaktion. Rothbrauner, kryst. Niederschlag, in  $H_2O$  etwas lösl. Aus der Lsg. scheidet sich das Salz bei langsamem Verdunsten pulverförmig ab; der grössere Theil wird aber reduzirt und kryst. zuletzt als Platinoxyduldoppelsalz. In  $KOH$  ist das Salz mit brauner Farbe lösl.; die Lsg. kann ohne Veränderung zum Sieden erh. werden; durch  $HCl$  wird sie zersetzt unter Bildung von Kaliumsulfat und Kaliumplatinchlorür. Die Lsg. des Salzes wird durch  $H_2S$  reduzirt, aber nur auf Zusatz von  $HCl$  wird Schwefelplatin gefällt.  $BaCl_2$  gibt einen gelben, in Säuren lösl. Niederschlag, welcher alles Pt enthält.

**Natriumplatinsulfat**  $\text{PtSO}_4 + 2\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  wird dargestellt wie das K-Salz; körnig kryst., von etwas hellerer Farbe als das K-Salz, sonst diesem ähnlich.

Das lösl. **Ammoniumsulfat** zersetzt sich, wenn die Lsg. verdunstet wird, zu Platinoxydulsalz.

Prost (Bl. [2] 46. 156) beschreibt folgende, meist unlösl. Salze:  $\text{PtSO}_4(\text{OH})_2 + 4\text{Pt}(\text{HO})_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Pt}_8\text{SO}_4 \cdot \text{O}_{13} + 16\text{H}_2\text{O}$ ; ferner die Doppelsalze:  $2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Pt}_3(\text{SO}_4)_3 + 25\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Pt}_3\text{Rb}_6(\text{SO}_4)_4 + 17\text{H}_2\text{O}$ ;  $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Pt}_5(\text{SO}_4)_2\text{O}_{10} + 34\text{H}_2\text{O}$ ;  $5\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Pt}_9(\text{SO}_4)\text{O}_{26}(?) + 34\text{H}_2\text{O}$ .

## Platin und Stickstoff.

**Platonitrite.** Platinonitrit bildet mit vielen anderen Nitriten Doppelsalze (Platonitrite), welche von Lang (J. pr. 83. 415) entdeckt und von Nilson (B. 1876. 1722) näher untersucht sind. In ihnen sind die wesentlichsten Eigenschaften des Pt und der salpetrigen Säure verdeckt. Nach Blomstrand (Chemie der Jetztzeit 352; J. pr. [2] 3. 186) haben sie die Konstitution

$$\begin{array}{c} \text{K}-\text{O}-\text{NO}-\text{NO}-\text{O} \\ \text{K}-\text{O}-\text{NO}-\text{NO}-\text{O} \end{array} > \text{Pt}.$$

**Platinonitrit,** Wasserstoffplatinonitrit, Platotetranitrosylsäure  $\text{H}_2(\text{NO}_2)_4\text{Pt} = \text{PtO} + 2\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Man versetzt Platobaryumnitrit mit der zum Ausfällen des Baryts berechneten Menge verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und verdunstet im Vakuum. Mikroskopische, rothe Prismen, welche sich in  $\text{H}_2\text{O}$  mit schwach gelber Farbe, in Alk. farblos lösen (Lang l. c.). Nilson (B. 1877. 934) hat eine Verbindung von der angegebenen Zusammensetzung in fester Form nicht erhalten, sondern gefunden, dass die in der Lsg. befindliche Säure sich unter Ausscheidung von salpetriger Säure zersetzt und nach vorsichtigem Abdampfen  $\text{H}_4(\text{NO}_2)_4\text{Pt}_3\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{PtO})_3(\text{N}_2\text{O}_3)_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  hinterlässt.

**Kaliumplatinonitrit**  $\text{K}_3(\text{NO}_2)_4\text{Pt}$ ; MG. 456,08; 100 Thle. enthalten 42,6 Pt, 17,12 K, 12,29 N und 27,99 O; setzt sich allmählich aus dem Gemische der Lsgn. von Kaliumnitrit und Kaliumplatinchlorür, welches sich in der Hitze schnell entfärbt, in farblosen, monoklinischen (Topsoë, Zeitschr. für Kryst. 4. 269) Kryst. ab. Lösl. in 27 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von 15°, leichter in warmem. Die Lsg. reagirt neutral; KOH und  $\text{NH}_3$  fällen weisse, kryst. Niederschläge,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NH}_4\text{HS}$ , desgleichen Cu- und Co-Salze üben keine Wirkung aus.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und HCl färben die Lsg. dunkelgrün, erst in der Wärme entweichen rothe Dämpfe. Aus der wässrigen Lsg. kryst. das Salz mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in farblosen, rhombischen, an der Luft zerfliesslichen Nadeln; KCl scheidet aus der Lsg. das  $\text{H}_2\text{O}$ -freie Salz aus (Lang l. c.; Nilson l. c.).

**Kaliumplatinonitritchlorid und -bromid**  $\begin{array}{c} \text{KO} \cdot (\text{NO}_2)_2\text{O} \\ \text{KO} \cdot (\text{NO}_2)_2\text{O} \end{array} > \text{PtCl}_2$  und  $\begin{array}{c} \text{KO} \cdot (\text{NO}_2)_2\text{O} \\ \text{KO} \cdot (\text{NO}_2)_2\text{O} \end{array} > \text{PtBr}_2$  (Blomstrand, J. pr. [2] 3. 207). Kaliumplatinonitrit nimmt mit Leichtigkeit 2 At. Cl oder Br auf. Beide Salze sind ziemlich schwer lösl. und kryst. sehr leicht. aus warmem, ges. Lsg. in deutlich ausgebildeten, kurzen, gelben Prismen.

**Natriumplatonitrit**  $\text{Na}_2(\text{NO}_2)_4\text{Pt}$  wird wie das K-Salz aus den entsprechenden Na-Verbindungen dargestellt. Schwachgelbe, octaëdrische Kryst. (Lang l. c.); rhombische oder monokline (Topsoë l. c.) Prismen (Nilson l. c.).

**Lithiumplatonitrit**  $\text{Li}_2(\text{NO}_2)_4\text{Pt} + 3\text{H}_2\text{O}$ , schöne, glänzende Prismen des rhombischen (Topsoë l. c.) Systems, etwas zerfliesslich; verliert das  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$  (Nilson l. c.).

**Rubidiumplatonitrit**  $\text{Rb}_2(\text{NO}_2)_4\text{Pt}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ -frei oder mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , wie das K-Salz, beide monoklin (Topsoë; Nilson).

**Cäsiumplatonitrit**  $\text{Cs}_2(\text{NO}_2)_4\text{Pt}$ , nur  $\text{H}_2\text{O}$ -frei, kleine, glänzende, farblose, monokline (Topsoë l. c.) Prismen (Nilson).

**Ammoniumplatonitrit**  $(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_2)_4\text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O}$  wird durch Zersetzung des Silberplatonitrits mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Verdunstung des Filtr. im Vakuum erhalten; blassgelbe, luftbeständige Prismen (rhombisch, Topsoë); verliert das  $\text{H}_2\text{O}$  im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und wird, gelinde über der Flamme erh., unter Explosion und Feuererscheinung zersetzt. Die Lsg. beginnt bei 60 bis  $70^\circ$  sich zu zersetzen (Lang, Nilson), nimmt mit Leichtigkeit 2 At. Cl oder Br auf (Blomstrand l. c.).

**Calciumplatonitrit**  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_4\text{Pt} + 5\text{H}_2\text{O}$ , gelbliche, dünne, vierseitige Prismen, llösl., verwittert an trockener Luft und verliert bei  $100^\circ$  das  $\text{H}_2\text{O}$  (Nilson l. c.).

**Strontiumplatonitrit**  $\text{Sr}(\text{NO}_2)_4\text{Pt} + 3\text{H}_2\text{O}$ , schwach gelbliche Krusten oder fettglänzende Tafeln (monoklin, Topsoë l. c.), leicht in warmem, schwerer in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl.; verliert bei  $100^\circ$  2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Nilson).

**Baryumplatonitrit**  $\text{Ba}(\text{NO}_2)_4\text{Pt} + 3\text{H}_2\text{O}$  wird durch Zersetzung des Ag-Salzes mit  $\text{BaCl}_2$  und Verdunsten des Filtr. in gelinder Wärme erhalten, kryst. sehr leicht in kleinen, octaëdrischen (Lang) oder tafelförmigen (monoklin, Topsoë) Kryst. (Nilson). In kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  ziemlich schwer, in heissem llösl. Bei  $100^\circ$  entweicht alles  $\text{H}_2\text{O}$  (Lang).

**Basisches Berylliumplatonitrit**  $\text{Be}(\text{NO}_2)_4\text{Pt} + \text{PtO} + 9\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich aus der zur Syrupskonsistenz eingedampften Lsg., sowie im Vakuum in lebhaft rothen, prismatischen Kryst. aus. In  $\text{H}_2\text{O}$  schwerlösl., die Lsg. ist gelb. Bei  $100^\circ$  entweichen 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Nilson).

**Magnesiumplatonitrit**  $\text{Mg}(\text{NO}_2)_4\text{Pt} + 5\text{H}_2\text{O}$ , glanzlose Prismen des monoklinen Systems, leicht in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., an der Luft und bei  $100^\circ$  beständig (Nilson).

**Zinkplatonitrit**  $\text{Zn}(\text{NO}_2)_4\text{Pt} + 8\text{H}_2\text{O}$ , sehr kleine, farblose oder schwach gelbliche Kryst. des triklinen (Topsoë l. c.) Systems, welche sich bei  $100^\circ$  zersetzen (Nilson).

**Cadmiumplatonitrit**  $\text{Cd}(\text{NO}_2)_4\text{Pt} + 3\text{H}_2\text{O}$ , grosse, glänzende, schwachgelbe Prismen des monoklinen Systems (Topsoë l. c.), luftbeständig; verliert das  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ$  (Nilson).

**Bleiplatonitrit**  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_4\text{Pt} + 3\text{H}_2\text{O}$ , schöne, hellgelbe Prismen (monoklin, Topsoë), luftbeständig, schwerlösl., verliert bei  $100^\circ$  das  $\text{H}_2\text{O}$  (Nilson).

**Thalliumplatonitrit**  $\text{Tl}_2(\text{NO}_2)_4\text{Pt}$ , kleine, diamantglänzende Prismen (monoklin, Topsoë). Sehr schwerlösl., luftbeständig (Nilson).

**Kupferplatonitrit**  $\text{Cu}(\text{NO}_2)_4\text{Pt} + 3\text{H}_2\text{O}$ , sehr kleine, lebhaft grüne Nadeln, llösl., wird bei  $100^\circ$  zersetzt.

**Basisches Kupferplatonitrit**  $3\text{Cu}(\text{NO}_2)_4\text{Pt} + \text{CuO} + 18\text{H}_2\text{O}$ , goldgelbe, feine Nadeln, wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  und bei  $100^\circ$  zersetzt (Nilson).

**Silberplatonitrit**  $\text{Ag}_2(\text{NO}_2)_4\text{Pt}$  kryst. aus dem Gemische der Lsgn. des K-Salzes und Silbernitrats und wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem  $\text{H}_2\text{O}$  (unter Hinzufügung von Silbernitrat, Nilson) gereinigt. Feine, fast farblose Nadeln des monoklinen (Topsoë l. c.) Systems, sehr schwerlösl., schwärzt sich am Lichte und zersetzt sich in der Hitze ohne Feuererscheinung und Detonation (Lang, Nilson).

**Basisches Silberplatonitrit**  $\text{Ag}_2(\text{NO}_2)_4\text{Pt} + \text{PtO}$  erhält man als Nebenprodukt beim Umkrystallisiren des vorigen in geringer Menge; kryst., grün, unlösl. (Nilson).

**Basisches Mercurplatonitrit**  $\text{Hg}_2(\text{NO}_2)_4\text{Pt} + \text{Hg}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ , weisser oder gelblichweisser Niederschlag, unter dem Mikroskop kryst., in  $\text{H}_2\text{O}$  fast unlösl.; verliert bei  $60^\circ$  das  $\text{H}_2\text{O}$  (Lang, Nilson).

**Yttriumplatonitrit**  $\text{Y}_2(\text{NO}_2)_{12}\text{Pt}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ , kleine, citronengelbe, schiefe, vierseitige Prismen, beständig an der Luft, verlieren bei  $100^\circ$  3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Aus der Mutterlauge kryst. ein anderes Salz mit 21 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , von denen bei  $100^\circ$  18 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  entweichen.

**Erbiumplatonitrit** kryst. wie das Y-Salz mit 9 und 21 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Cer-, Lanthan-, Didymplatonitrit**  $\text{Ce}_2(\text{La}_2, \text{Di}_2)(\text{NO}_2)_{12}\text{Pt}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ , kleine, gelbliche, kubische oder rhomboëdrische Kryst., zerfliesslich, verliert bei  $100^\circ$  15 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Aluminiumplatonitrit**  $\text{Al}_2(\text{NO}_2)_{12}\text{Pt}_3 + 14\text{H}_2\text{O}$ , durch doppelte Zersetzung von Aluminiumsulfat und Baryumplatonitrit erhalten, kryst. im Vakuum in grossen, etwas gelblichen, wie es scheint kubischen Kryst. wird bei  $100^\circ$  zersetzt. Verdampft man die Lsg. im Wasserbade, so scheidet sich

**Basisches Aluminiumplatonitrit**  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{PtO} + 11\text{H}_2\text{O}$  aus. Orangerothe, kleine Nadeln, schwer in kaltem, leicht in warmem  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. lösl. Die Lsg. ist orangegeb.

**Basisches Indiumplatonitrit**  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{PtO} + 11\text{H}_2\text{O}$ , dem Al-Salze ähnlich, verliert bei  $100^\circ$  7 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Nilson).

**Manganplatonitrit**  $\text{Mn}(\text{NO}_2)_4\text{Pt} + 9\text{H}_2\text{O}$ , grosse, schönrothe Prismen (triklin, Topsoë l. c.), an der Luft beständig, wird bei  $100^\circ$  zersetzt.

**Ferroplatonitrit** ist nicht darstellbar.

**Basisches Ferriplatonitrit**  $\text{Fe}_2(\text{NO}_2)_{12}\text{Pt}_3 + 3\text{PtO} + 30\text{H}_2\text{O}$  ist lebhaft roth, kryst., in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  schwer, in warmem llösl. Verliert bei  $100^\circ$  24 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Kobaltplatonitrit**  $\text{Co}(\text{NO}_2)_4\text{Pt} + 8\text{H}_2\text{O}$ , grosse, rothe Tafeln, isomorph mit dem Mn-Salz, luftbeständig, leicht lösl., zersetzt sich theilweise bei  $100^\circ$ .

**Nickelplatonitrit**  $\text{Ni}(\text{NO}_2)_4\text{Pt} + 8\text{H}_2\text{O}$ , grosse, grüne Tafeln, isomorph mit dem Mn-Salz; zersetzt sich bei  $100^\circ$ .

**Basisches Chromplatonitrit**  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{PtO} + 25\text{H}_2\text{O}$  gleicht dem Berylliumsalze; rothe Kryst., welche eine violette Lsg. geben und bei  $100^\circ$  18 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren.

**Platojodonitrite** (Nilson, B. 1877. 930; 1878. 879) werden erhalten, wenn die Lsg. eines Platonitrits mit alkoholischer J-Lsg. auf  $30$  bis  $40^\circ$  erw. wird; nach stürmischer Gasentwicklung wird die dunkle

Lsg. heller, zuletzt schön bernsteingelb und beim Verdunsten setzen sich grosse, hellgelbe Kryst. ab. So lassen sich leicht das K- und Ba-Salz darstellen, aus denen die übrigen durch Doppelzersetzen erhalten werden. Das Pt wird in ihnen durch  $H_2S$  oder  $NH_4HS$  nicht gefällt;  $AgNO_3$  fällt nicht  $AgJ$ , sondern Silberplatojodonitrit. Nilson

schreibt ihnen die Konstitution 
$$\begin{array}{c} \text{I} \quad \text{III} \quad \text{III} \\ \text{R}-\text{O}-\text{NO}=\text{J} \\ \text{I} \quad \text{III} \quad \text{III} \\ \text{R}-\text{O}-\text{NO}=\text{J} \end{array} > \text{Pt zu.}$$
 Ueber die

Krystallform derselben vergl. Groth (Zeitschr. f. Kryst. 4. 492).

**Kaliumplatojodonitrit**  $K_2(NO_2)_2J_2Pt + 2H_2O$ , grosse, glänzende, röthlichgelbe, tetragonale Kryst., in  $H_2O$  und Alk. lösl., verliert bei  $100^\circ$  das Krystallwasser.

**Natriumplatojodonitrit**  $Na_2(NO_2)_2J_2Pt + 4H_2O$  grosse trikline Säulen, verliert das  $H_2O$  bei  $100^\circ$ .

**Lithiumplatojodonitrit**  $Li_2(NO_2)_2J_2Pt + 6H_2O$  kryst. schwierig in langen, glänzenden Prismen, etwas zerfliesslich, verliert bei  $100^\circ$  5 Mol.  $H_2O$  unter Schwarzfärbung.

**Rubidiumplatojodonitrit**  $Rb_2(NO_2)_2J_2Pt + 2H_2O$ , grosse, glänzende, luftbeständige trikline Tafeln, verliert das  $H_2O$  bei  $100^\circ$ .

**Cäsiumplatojodonitrit**  $Cs_2(NO_2)_2J_2Pt + 2H_2O$ , kleine, luftbeständige Säulen, monoklin, in  $H_2O$  ziemlich schwer lösl., verliert das  $H_2O$  bei  $100^\circ$ .

**Ammoniumplatojodonitrit**  $(NH_4)_2(NO_2)_2J_2Pt + 2H_2O$  kryst., wenn die Lsg. im Vakuum abgedampft wird; grosse, glänzende Tafeln, an der Luft beständig, zerfällt bei  $70^\circ$  langsam, bei  $100^\circ$  schnell in  $H_2O$ , N und  $PtJ_2$ . Lässt sich nicht ohne theilweise Zersetzung umkryst.

**Calciumplatojodonitrit**  $Ca(NO_2)_2J_2Pt + 6H_2O$ , lange, glänzende, gelbrothe, monokline Prismen, beständig, verliert bei  $100^\circ$  5 Mol.  $H_2O$ .

**Strontiumplatojodonitrit**  $Sr(NO_2)_2J_2Pt + 8H_2O$  grosse, glänzende, monokline Säulen oder Tafeln; verliert bei  $100^\circ$  6 Mol.  $H_2O$ .

**Baryumplatojodonitrit**  $Ba(NO_2)_2J_2Pt + 4H_2O$ , schöne, diamantglänzende, bernsteingelbe, monokline Säulen, sehr lösl. in  $H_2O$ , an der Luft unveränderlich.

**Berylliumplatojodonitrit**  $Be(NO_2)_2J_2Pt + 6H_2O$  kleine, vierseitige Tafeln, an der Luft zerfliesslich, zersetzt sich theilweise bei  $100^\circ$ .

**Magnesiumplatojodonitrit**  $Mg(NO_2)_2J_2Pt + 8H_2O$  grosse, dünne, glänzende Tafeln des monoklinen Systems, beständig, verliert bei  $100^\circ$  das  $H_2O$  unter theilweiser Zersetzung.

**Zinkplatojodonitrit**  $Zn(NO_2)_2J_2Pt + 8H_2O$  kryst. aus sehr konz. Lsg. in kleinen, dünnen, vierseitigen, luftbeständigen Prismen, wird bei  $100^\circ$  völlig zersetzt.

**Cadmiumplatojodonitrit**  $Cd(NO_2)_2J_2Pt + 2H_2O$ , kleine, lebhaft glänzende, gelbe Kryst. (spitze Rhomboëder?), an der Luft und bei  $100^\circ$  vollkommen beständig.

**Bleiplatojodonitrit** wird als basische Verbindung  $Pb(NO_2)_2J_2Pt + Pb(HO)_2$  aus dem Baryumsalz mit Bleinitrat erhalten.

**Thalliumplatojodonitrit**  $Tl_2(NO_2)_2J_2Pt$ , schwerer, gelber, kryst. Niederschlag, in  $H_2O$  unlösl.

**Silberplatojodonitrit**  $Ag_2(NO_2)_2J_2Pt$ , citronengelber, amorpher Niederschlag, sehr beständig, wird durch Waschen oder Trocknen roth.

**Basisches Mercurioplatojodonitrit**  $\text{Hg}_2(\text{NO}_2)_2\text{J}_2\text{Pt} + \text{Hg}_2\text{O} + 9\text{H}_2\text{O}$ , unlösl., dunkelbrauner, undeutlich kryst. Niederschlag.

**Yttriumplatojodonitrit**  $\text{Y}_2(\text{NO}_2)_6\text{J}_6\text{Pt}_3 + 27\text{H}_2\text{O}$ , gelblichgrüne Krystallmasse, äusserst zerfliesslich; wird bei  $100^\circ$  völlig zersetzt.

**Erbium- und Cerplatojodonitrit**, dem vorigen ähnlich, aber mit nur 18 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ ; ebenso

**Lanthan- und Didymplatojodonitrit** mit 24 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Aluminiumplatojodonitrit**  $\text{Al}_2(\text{NO}_2)_6\text{J}_6\text{Pt}_3 + 27\text{H}_2\text{O}$  schiesst aus der höchst konz. Lsg. in kleinen, gelben Nadeln an, dem Be-Salze sehr ähnlich.

**Manganplatojodonitrit**  $\text{Mn}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2\text{Pt} + 8\text{H}_2\text{O}$ , lange, dünne, schmutzig gelbe Prismen, luftbeständig, zersetzt sich theilweise bei  $100^\circ$ .

**Ferroplatojodonitrit**  $\text{Fe}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2\text{Pt} + 8\text{H}_2\text{O}$ , kleine, grünlichgelbe, vierseitige Säulen, zersetzt sich bei  $100^\circ$ .

**Ferriplatojodonitrit**  $\text{Fe}_2(\text{NO}_2)_6\text{J}_6\text{Pt}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ , äusserst feine, gelblichgrüne Nadeln, zersetzt sich bei  $100^\circ$ .

**Kobaltplatojodonitrit**  $\text{Co}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2\text{Pt} + 8\text{H}_2\text{O}$ , dünne, schmutziggelbe, vierseitige Prismen, luftbeständig, zersetzt sich theilweise bei  $100^\circ$ .

**Nickelplatojodonitrit**  $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2\text{J}_2\text{Pt} + 8\text{H}_2\text{O}$  schön grün, sonst ähnlich dem Co-Salz.

## Platinbasen.

Die Pt-Salze gehen mit  $\text{NH}_3$  zahlreiche Verbindungen ein, welche als Salze eigenthümlicher Platinbasen betrachtet werden müssen. Um die Kenntniss derselben haben sich besonders verdient gemacht: Reiset (C. r. 11. 711; 18. 1100; A. ch. [3] 11. 417), Peyrone (A. 51. 1; 55. 205; 61. 178; Cimento 2. 387; J. 1855. 420), Magnus (P. A. 14. 242), Gros (A. 27. 241), Raewsky (A. ch. [3] 22. 278; A. 68. 216), Grimm (Handwörterb. I. Aufl. 6. 548; A. 99. 67), Claus (J. pr. [2] 2; 63. 99); in neuerer Zeit: Odling (Ch. N. 21. 269, 289; B. 1870. 682), Cleve (Kgl. Sv. Vetensk. Akad. Handl. 10. Nr. 93; im Auszuge: Bl. [2] 17. 482; 7. 12; J. 1867. 321; B. 1871. 70, 673), Blomstrand (Acta soc. scient. Upsaliensis 1866; Chemie der Jetztzeit; B. 1871. 40, 639, 673; 1873. 1469), Jörgensen (J. pr. [2] 16. 345; 33. 489). Selbstverständlich sind in dieser Uebersicht nur einzelne der Autoren, welche auf dem grossen Gebiete besonders bahnbrechend waren, erwähnt; die übrigen Mitarbeiter werden an den geeigneten Stellen citirt werden. Während man früher nach dem Vorgange von Hofmann (A. 79. 39), Weltzien (A. 97. 19), Kolbe (J. pr. [2] 2. 217), Grimm (l. c.) diese Verbindungen auffasste als Salze von Basen, welche sich vom Ammoniumoxyd durch Substitution des H durch Pt, PtO oder  $\text{PtCl}_2$  ableiten, welcher Ansicht bereits Claus (l. c.) entgegentrat, ist es erst Blomstrand (l. c.) gelungen, die sämmtlichen, hierhergehörenden, zahlreichen Verbindungen, namentlich auch die häufigen Fälle von Isomerie, von gemeinsamen, einfachen und natürlichen Gesichtspunkten aus zu erklären. Die Salze der Platinbasen erscheinen demnach als Platinoxydul- resp. als Platinoxyd-Verbindungen, in welchen zwischen Pt und der elektronegativen Gruppe [ $\text{Cl}$ , ( $\text{NO}_2$ ) $_2$ ,  $\text{SO}_4$  u. a.] zwei oder mehrere Mol.  $\text{NH}_3$  (welches als zwei

werthig  $\begin{array}{c} | \\ \text{N} \equiv \text{H} \\ | \end{array}$  betrachtet wird, eingeschaltet werden. Wir werden der

Blomstrand'schen Auffassung, welche am besten den zahlreichen, interessanten Fällen von Isomerie Rechnung trägt, folgen und unterscheiden dem jetzigen Standpunkte unserer Kenntnisse entsprechend, folgende Gruppen:

a) der Oxydulreihe angehörig:

1. Platosemiammine  $\text{Pt} \begin{array}{l} \text{NH}_3 - \text{R} \\ \text{R} \end{array}$  ( $\text{R} = \text{HO}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{NO}_3 \text{ etc.}$ )
2. Platosammine  $\text{Pt} \begin{array}{l} \text{NH}_3 - \text{R} \\ \text{NH}_3 - \text{R} \end{array}$
3. Platodiammine  $\text{Pt} \begin{array}{l} \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{R} \\ \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{R} \end{array}$
4. Platosemidiammine  $\text{Pt} \begin{array}{l} \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{R} \\ \text{R} \end{array}$
5. Platomonodiammine  $\text{Pt} \begin{array}{l} \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{R} \\ \text{NH}_3 - \text{R} \end{array}$

b) der Platinoxidreihe angehörig:

6. Platinosemiammine  $\text{R}_2 > \text{Pt} \begin{array}{l} \text{NH}_3 - \text{R} \\ \text{R} \end{array}$
7. Platinammine  $\text{R}_2 > \text{Pt} \begin{array}{l} \text{NH}_3 - \text{R} \\ \text{NH}_3 - \text{R} \end{array}$
8. Platindiammine  $\text{R}_2 > \text{Pt} \begin{array}{l} \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{R} \\ \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{R} \end{array}$
9. Platinsemidiammine  $\text{R}_2 > \text{Pt} \begin{array}{l} \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{R} \\ \text{R} \end{array}$
10. Platinmonodiammine  $\text{R}_2 > \text{Pt} \begin{array}{l} \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{R} \\ \text{NH}_3 - \text{R} \end{array}$

c) Verbindungen, welche zwei oder mehrere Platinatome enthalten:

11. Diplatodiammine  $\text{Pt}_2 \begin{array}{l} \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{R} \\ \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{R} \end{array}$
12. Diplatosindiammine  $\text{R}_2 > \text{Pt}_2 \begin{array}{l} \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{R} \\ \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{R} \end{array}$
13. Diplatindiammine  $\text{R}_2 > \text{Pt}_2 \begin{array}{l} \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{R} \\ \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{R} \\ \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{R} \\ \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{R} \end{array}$
14. Tetra- und Octoplatinammine  $\text{R}_2 > \text{Pt}_4 (\text{NH}_3)_8 \text{R}_8$  und  $\text{R}_2 > \text{Pt}_8 (\text{NH}_3)_{16} \text{J}_{16}$

Die Gruppen 2 und 4, sowie 7 und 9 sind isomer; andererseits entstehen durch Doppelverbindungen Isomerien in so grosser Zahl und Mannigfaltigkeit, wie auf keinem Gebiete der anorganischen Chemie. Die Schreibweise Ammine rührt von Blomstrand her, zum Unterschiede von den organischen Aminen.



### Platosemiammine.

**Platosemiamminhydroxyd**  $\text{PtNH}_3(\text{HO})_2$ , die Basis der Platosemiammine, ist nicht in freiem Zustande dargestellt; von ihren Salzen sind nur genauer untersucht die Verbindungen des Chlorids mit KCl und mit Platodiamminchlorid.

**Kaliumplatosemiamminchlorid**  $\text{PtNH}_3\cdot\text{Cl}_2\cdot\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$  bildet sich, wenn Kaliumplatinchlorür in berechneter Menge auf die Verbindung von Platosemiamminchlorid und Platodiamminchlorid (siehe letzteres) einwirkt, neben unlösl. grünem Magnus'schem Salze. Es kryst. in triklinen, orangegelben Prismen, welche im polarisirten Lichte stark pleochroitisch sind, sehr leicht in  $\text{H}_2\text{O}$ , nicht in Alk. lösl. Durch siedenden Alk. wird metallisches Pt abgeschieden. Wird das Salz mit NaOH gekocht, so bildet sich eine amorphe, schwarze, in der Hitze lebhaft explodirbare Substanz.  $\text{AgNO}_3$  fällt aus der kalten Lsg. des Salzes zwei Drittel des Cl, aus der heissen Lsg. das sämmtliche Cl als AgCl. Durch Sulfoeyanplatinkalium und Sulfoeyankalium entstehen braungelbe, amorphe Fällungen, welche sich im Ueberschusse des Reagens wieder auflösen und ihrer Zusammensetzung nach als das Sulfoeyanid resp. Sulfoplatincyand der Basis erscheinen. Durch Kochen mit einer Lsg. von Ammoniumoxalat entsteht Kaliumplatosemiamminoxalat, schwerlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Cossa, B. 23. 2503).

Ueber die Verbindung des Chlorids mit Platodiamminchlorid siehe letzteres.

### Platosammine.

**Platosamminhydroxyd**  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{HO})_2$ , die Basis der Platosammine, wird nach Odling (l. c.) durch Zersetzung des Sulfats mit  $\text{BaH}_2\text{O}_2$  erhalten; sehr lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und leicht krystallisirbar. Die Lsg. ist stark alkalisch, macht aus  $\text{NH}_4$ -Salzen  $\text{NH}_3$  frei, absorbit  $\text{CO}_2$  und gibt mit Metallsalzen Niederschläge.

**Platosamminoxyd**  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{O}$  bleibt zurück, wenn Platodiamminhydroxyd auf  $110^\circ$  erh. wird; graue, poröse, in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HNO}_3$  unlösl. Masse, welche mit Säuren unlösl., detonirende Verbindungen bildet. Angezündet, verglimmt sie unter Hinterlassung von metallischem Pt.

Die Salze, Platosammine  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{R}_2$ , nach dem Entdecker häufig Verbindungen von Reiset's zweiter Basis genannt, entstehen meist durch Erhitzen der entsprechenden Platodiamminsalze; durch Einwirkung von Cl werden sie in die entsprechenden Platinammine, durch  $\text{NH}_3$  in die Platodiammine übergeführt. Auf Zusatz von HCl zu der Lsg. der Platosammine wird das schwerlösl. Chlorid gefällt; die mit HCl versetzte Lsg. entfärbt die Lsg. des  $\text{KMnO}_4$  (Odling l. c.; Hadow, Soc. [2] 4. 345; J. pr. 100. 30).

**Platosamminchlorid**  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ; MG. 299,06; 100 Thle. enthalten 64,97 Pt, 23,65 Cl und 11,38  $\text{NH}_3$  (Peyrone l. c.; Odling l. c.) isomer mit Platosemidiamminchlorid, grünem Magnus'schem Salze, einer von Cossa entdeckten Verbindung (letztere beide aus der Platodiamminreihe), einem von Peyrone dargestellten Salze aus der Platomonodiamminreihe, und mit Diplatosingiamminchlorid. Gepulvertes

Platodiamminchlorid wird im Sandbade auf 220 bis 270° so lange unter fortwährendem Umrühren erh., bis sich Dämpfe von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  entwickeln; aus der Lsg. des Rückstandes in siedendem  $\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich das Salz während des Erkaltes aus und kann durch Umkryst. gereinigt werden. Es bildet sich ferner, wenn die Lsg. des Platodiamminchlorids mit  $\text{HCl}$  zur Trockniss eingedampft oder die Lsg. eines anderen Platosamminsalzes mit  $\text{HCl}$  vermischt wird.

Ein Salz von derselben Zusammensetzung (vielleicht **Platosemidiamminchlorid**) bildet sich nach Reiset, wenn das grüne Magnus'sche Salz längere Zeit mit der konz. Lsg. eines  $\text{NH}_4$ -Salzes gekocht wird. Kleine, gelbe Kryst., sehr schwerl. in kaltem, w. lösl. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  (130 bis 140 Thln.), zersetzt sich bei ungefähr 300°. Durch Kochen mit Ammoniumsulfid entsteht, wenn das Pt-Salz im Ueberschuss ist, ein Doppelsalz von Platosamminsulfit, Ammoniumsulfid und Platosamminchlorid, im anderen Falle ein Doppelsalz von Platosamminsulfit und Ammoniumsulfid.

**Platosamminammoniumchlorid**  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$  scheidet sich nach Grimm (l. c.) aus dem Filtr. von der Darstellung des grünen Magnus'schen Salzes, sowie aus dem Gemische der Lsgn. von Platodiamminchlorid und Ammoniumchlorid aus; dunkelrothes Pulver (Quadratocäeder), schwerl. in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , etwas leichter (unter Zersetzung) in heissem  $\text{H}_2\text{O}$ , unl. in Alk., lösl. in  $\text{NH}_3$ . Durch  $\text{AgNO}_3$  wird nur die Hälfte des Cl ausgefällt, so dass dem Salze wahrscheinlich eine andere Konstitution zukommt.

**Platosamminbromid**  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$  wird ähnlich wie das Chlorid dargestellt; hellgelb, w. lösl., selbst in heissem  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Platosamminjodid**  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{J}_2$  bildet sich schon, wenn die Lsg. des Diamminjodids zum Kochen erh. wird (Reiset l. c.; Cleve l. c.); schön orangegelbes Pulver, in  $\text{H}_2\text{O}$  w. lösl., verbindet sich mit J zu einer Platinamminverbindung und löst sich in  $\text{NH}_3$  zur Diamminverbindung.

**Platosammincyanid**  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2$ , isomer mit der Platincyanverbindung des Platodiammins (Buckton, A. 78. 328), entsteht durch Einwirkung des Chlorids auf überschüssiges Silbercyanid; es kryst. aus der filtr. und konz. Lsg. in blassgelben Nadeln, welche in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  ziemlich lösl. sind.

**Platosammincadmiumcyanid**  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2 + \text{Cd}(\text{CN})_2 + \text{H}_2\text{O}$  hat Martius (l. c.; A. 117. 377) dargestellt.

**Platosamminrhodanid**  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2\text{S}_2$  (Buckton, Soc. 3. 22; A. 92. 287) bildet sich durch Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf eine ges. Lsg. von Kaliumplatinrhodanid (oder -rhodanür?), sowie von  $\text{KCNS}$  auf die Cl-Verbindung (in der Siedehitze). Gelbe Nadeln, welche mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und aus warmem Alk. umkryst. werden. Schmilzt bei 100 bis 110° zu einem granatrothen Syrup und wird durch verd.  $\text{HCl}$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht angegriffen. Die wässrige Lsg. zersetzt sich in der Siedehitze allmählich.

**Platosamminsulfit** (Cleve l. c.; Peyrone l. c.), durch Einwirkung von  $\text{SO}_2$  auf das Nitrat erhalten, vereinigt sich mit schwefligsauren Salzen zu Doppelverbindungen der allgemeinen Formel  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_3 + \text{M}_2\text{SO}_3$  (Unterschied von dem isomeren Platosemidiamminsulfit).

**Platosamminnatriumsulfit**  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Lösen von schwefligsaurem Platinoxydulnatrium in nicht zu viel

HCl und Versetzen mit  $\text{NH}_3$ , bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder gelöst ist; dann wird zur Kryst. eingedampft. Farblose, glasglänzende Kryst., welche sich aus heissem  $\text{H}_2\text{O}$  umkryst. lassen; 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen bei  $20^\circ$  5,37 bis 5,52 g. Das Salz entwickelt mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\text{SO}_2$ , beim Kochen mit  $\text{NaOH}$   $\text{NH}_3$  (W. Haberland und G. Hahnekop, A. 245. 235).

**Platosamminammoniumsulfid**  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  (bei  $100^\circ$ ) durch Einwirkung von Ammoniumsulfid auf Platosamminchlorid erhalten (Cleve l. c.; Peyrone l. c.).

Ferner sind dargestellt durch Doppelzersetzung: Das **Ba**-Salz (mit  $3\text{H}_2\text{O}$ ), das **Mn**-Salz (mit  $4\text{H}_2\text{O}$ ), das **Zn**-Salz (mit  $6\text{H}_2\text{O}$ ), das **Pb**-Salz (mit  $1\text{H}_2\text{O}$ ), das **Co**-Salz (mit  $6\text{H}_2\text{O}$ ), das **Ni**-Salz (mit  $7\text{H}_2\text{O}$ ), das **Cu**-Salz (mit  $5\text{H}_2\text{O}$ ), das **Ag**-Salz (mit  $1\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ -frei) und das **U**-Salz (mit  $1\text{H}_2\text{O}$ ) (Cleve l. c.; Peyrone l. c.; Haberland und Hahnekop l. c.).

**Platosamminchlorosulfid**  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\begin{smallmatrix} -\text{HSO}_3 \\ -\text{Cl} \end{smallmatrix}$  erhielt Cleve durch Einwirkung von  $\text{SO}_2$  auf die kochende Lsg. von Platosamminchlorid; leicht und ohne Zersetzung in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl.

**Platosamminsulfat**  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$  (Cleve l. c.; Reiset l. c.), durch Doppelzersetzung des Jodids mit Silbersulfat erhalten; gelblichweiss, in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  schwer, in heissem llösl.

**Platosamminnitrit** (Cleve l. c.), gelbe Quadratoctaëder, welche durch Oxydation mittelst Br oder  $\text{HNO}_3$  in die entsprechende Platinamminverbindung verwandelt werden.

**Platosamminnitrat**  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$ , durch doppelte Zersetzung des Jodids mit  $\text{AgNO}_3$  erhalten, kryst. schwer, ist hellgelb, in warmem  $\text{H}_2\text{O}$  llösl.

### Platodiammine.

**Platodiamminhydroxyd**  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{HO})_2$ . Die Basis der Platodiamminsalze wird durch Fällung des Sulfats mittelst Aetzbaryt und Verdampfen der filtr. Lsg. im luftleeren Raum erhalten. Weisse, nadelförmige Kryst.; die Lsg. besitzt stark basische Eigenschaften, ist stark ätzend, zieht an der Luft begierig  $\text{CO}_2$  an und fällt Metalloxyde aus deren Salzen. Schmilzt bei  $100^\circ$  und hinterlässt Platosamminoxyd (siehe dieses). KOH entwickelt selbst in der Siedehitze kein  $\text{NH}_3$ .

Die Salze, Platodiammine  $\text{Pt}\begin{smallmatrix} \text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{R} \\ \text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{R} \end{smallmatrix}$ , nach dem Entdecker auch häufig Verbindungen der ersten Reiset'schen Basis genannt, bilden sich, wenn Platinoxydul-, Platosemiammin-, Platosammin- oder Platosemidiamminverbindungen in überschüssigem  $\text{NH}_3$  gelöst werden; in der Hitze verlieren sie  $\text{NH}_3$  und verwandeln sich in die entsprechenden Platosamminverbindungen; durch Oxydation mittelst Cl, Br,  $\text{HNO}_3$  u. a. werden sie in die entsprechenden Platindiamminverbindungen verwandelt. Die meisten Salze sind in  $\text{H}_2\text{O}$  schwerlöst. und können daher aus dem llösl. Chlorid durch Hinzufügung der betreffenden Säure erhalten werden. Ihre Lsgn. entfärben die Lsg. des  $\text{KMnO}_4$  und geben mit salpetriger Säure charakteristische blaue oder grüne Färbungen. Ueber ihre Krystallform vergl. Sella (Memorie della R. Accademia di Torino [2] 17).

J. 1857. 261) und Topsoë (N. arch. ph. nat. 45. 76; A. W. [2] 66. 15).

**Platodiamminchlorid**  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (Reiset; Peyrone l. c.).  $\text{PtCl}_2$ , grünes Magnus'sches Salz, Platosamminchlorid oder das hiermit isomere Platosamidiamminchlorid werden anhaltend mit  $\text{NH}_3$  unter von Zeit zu Zeit erfolgendem Ersatze des letzteren gekocht; auf Zusatz von Alk. kryst. das Salz heraus, welches mit Weingeist gewaschen und aus siedendem  $\text{H}_2\text{O}$  umkryst. wird. J. Thomsen (Oversight over det konglige danske Videnskabernes Selskabs Forhandl. 1867. 225; J. 1868. 278) vertheilt Platindiamminchlorid in  $\text{H}_2\text{O}$  und leitet  $\text{H}_2\text{S}$  hindurch.

Farblose, tetragonale Nadeln, lösl. in 4 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $16,5^\circ$ , leichter in heissem  $\text{H}_2\text{O}$ , unlösl. in absolutem Alk. Bei  $240$  bis  $270^\circ$  verliert das Salz  $\text{NH}_3$  und verwandelt sich in schwerlösl. Platosamminchlorid; durch oxydirende Agentien werden Platindiamminverbindungen erzeugt. Durch  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Oxalsäure u. a. werden aus der Lsg. die schwerlösl. Salze dieser Säuren gefällt. Salpetrige Säure erzeugt in der stark salzsauren Lsg. einen grünen, kryst. Niederschlag.

Platodiamminchlorid bildet mit anderen Cl-Verbindungen Doppelsalze, von welchen die folgenden untersucht sind:

**Platodiamminzinnchlorür und -zinnchlorid** sind weisse, flockige, wenig charakteristische Niederschläge.

**Platodiamminzinkchlorid**  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + \text{ZnCl}_2$  (Buckton, Soc. 5. 213; A. 84. 270), isomer mit  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + \text{PtCl}_2$  (siehe  $\text{PtCl}_2$ ) ist lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und wird aus der Lsg. durch Alk. gefällt.

**Platodiamminbleichlorid** (Buckton l. c.) ist ein weisser, kryst. Niederschlag, in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., unlösl. in Alk. und  $\text{HCl}$ , wird bei  $170^\circ$  nicht zersetzt.

**Platodiamminkupferchlorid**  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + \text{CuCl}_2$  (Millon und Commaille, C. r. 57. 822), isomer mit  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + \text{PtCl}_2$  (siehe  $\text{PtCl}_2$ ) ist gelb, metallglänzend, wird bei  $100^\circ$  schön olivengrün und wird durch siedendes  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt in sich ausscheidendes Platindiamminchlorid und sich lösendes Doppelsalz von Platodiamminchlorid und  $\text{CuCl}$ . Letzteres ist auch durch direkte Vereinigung der beiden Komponenten zu erhalten.

**Platodiamminquecksilberchlorid**  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + \text{HgCl}_2$  siehe Buckton (l. c.).

**Platodiamminchloridplatinchlorür**, grünes Magnus'sches Salz  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + \text{PtCl}_2$ , MG. 598,12 ( $= \text{PtCl}_2 + 2\text{NH}_3$  isomer mit Platosamminchlorid und dessen übrigen Isomeren), nach dem Entdecker benannt (Magnus l. c.; Claus. A. 107. 38; Cleve l. c.). Man versetzt die salzsaure Lsg. des Platinchlorürs oder die Lsg. von Ammoniumplatinchlorür in der Siedehitze mit  $\text{NH}_3$  und wäscht die sich während des Erkaltes ausscheidenden grünen Kryst. mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  oder vereinigt Lsgn. von Platodiamminchlorid und von  $\text{PtCl}_2$  in  $\text{HCl}$ . Unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk. und  $\text{HCl}$ , lösl. in siedendem  $\text{NH}_3$  (unter Bildung von Platodiamminchlorid), durch  $\text{Br}$  oder  $\text{HNO}_3$  wird es oxydirt zu Platindiamminverbindungen. Kochende Kalilauge entwickelt kein  $\text{NH}_3$ ; wird das Salz mit einer Lsg. von Silbernitrat zum Sieden erh., so zerfällt es in gelöst bleibendes Platodiamminnitrat und einen rothen, käsigen Niederschlag, welcher durch verd.  $\text{HCl}$  in  $\text{AgCl}$  und sich lösen-

des  $\text{PtCl}_2$  zerlegt wird. Ammoniumsulfid bildet Doppelsalze von Platodiammin-sulfid mit Platosammin-sulfid oder mit Ammoniumsulfid.

**Platodiamminplatinchlorid**  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + \text{PtCl}_4$  bildet sich nach Cossa (Gazz. chim. 17. 1; B. 1887. 462; Ch. C. 1887. 330; vergl. auch Reiset l. c.; Cleve l. c.), wenn bei gewöhnlicher T. die Lsg. des Chlorids mit der möglichst neutralen Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid oder besser von Natriumplatinchlorid vermischt wird. Gelb, unlösl., amorph, zersetzt sich bei gewöhnlicher T. langsam, in der Siedehitze schneller, in das isomere Chloroplatinid des Platindiamminchlorids  $\text{Cl}_2 > \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ .  $\text{PtCl}_2$ , wenn die beiden reagirenden Salze in gleicher molekularer Menge angewandt wurden, oder  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  im Ueberschuss ist; im anderen Falle bildet sich grünes Magnus'sches Salz.

**Platodiamminchlorid und Platosemiamminchlorid**  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + 2\text{PtNH}_3\text{Cl}_2$ , MG. 897,18 (isomer mit Magnus' grünem Salz und dessen anderen Isomeren) bildet sich nach Cossa (B. 23. 2503) neben Platodiamminnitrat und Platosamminchlorid, wenn man grünes Magnus'sches Salz wiederholt mit konz. Lsg. von Ammoniumnitrat kocht, bis die braune Farbe der Lsg. in Hellgelb umschlägt, oder wenn man Kaliumplatosemiamminchlorid (s. d.) mit der berechneten Menge von Platodiamminchlorid behandelt. Völlig unlösl. in Alk., wölsl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $17^\circ$  lösen kaum 0,34 Thle. und bei  $100^\circ$  1,82 Thle.). Aus der siedenden Lsg. scheidet sich das Salz in glänzendgelben, dem Musivgolde ähnlichen Blättchen ab, welche unter dem Mikroskope als quadratische Tafeln erscheinen. SG. 3,61. Mit überschüssigem  $\text{NH}_3$  gekocht, verwandelt es sich in Platodiamminchlorid; durch Einwirkung von  $\text{Cl}$  geht es theilweise in Platinodiamminchlorid  $\text{Cl}_2 > \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  über. Mit  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  behandelt, gibt es lösl. Kaliumplatosemiamminchlorid und unlösl. grünes Magnus'sches Salz.

**Platodiamminbromid**  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Doppelzersetzung des Sulfats mit  $\text{BaBr}_2$ ; farblose Prismen oder Würfel (Reiset l. c.), lösl., verliert bei  $100^\circ$  das Krystallwasser.

**Platodiamminjodid** (Reiset l. c.)  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{J}_2$ , wie die Br-Verbindung erhalten; perlmutterglänzende Blättchen, in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  wenig, in heissem leichter lösl. Die wässrige Lsg. verliert in der Siedehitze  $\text{NH}_3$  und hinterlässt Platosamminjodid.

**Platodiamminquecksilberjodid**  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{J}_2 + 2\text{HgJ}_2$  bildet citronengelbe, lange Nadeln, schwer in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl.; durch heisses  $\text{H}_2\text{O}$  wird es theilweise unter Abscheidung von  $\text{HgJ}_2$  zersetzt.

**Platodiammincyanid** ist nicht in freiem Zustande bekannt, wohl aber in Verbindung mit  $\text{Pt}(\text{CN})_2$  als **Platodiammincyanidplatin-cyanür**:  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{CN})_2 + \text{Pt}(\text{CN})_2$ , isomer mit Platosammincyanid (Buckton, A. 78. 328; Thann, A. 107. 320). Man leitet Cyangas durch die mässig konz. Lsg. der Basis oder versetzt die Lsg. des Chlorids mit einer solchen von KCN; der entstehende Niederschlag wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. Das Salz bildet sich ferner, wenn die Basis mit Platincyanwasserstoffsäure ges. oder die Lsg. des Chlorids mit Kaliumplatin-cyanür versetzt wird. Thann (l. c.) versetzt die konz. alk. Lsg. von Platincyanäthyl mit Ae. und übersättigt mit wässrigem  $\text{NH}_3$ .

Kleine, farblose Kryst. mit schön violettblauem Flächenschimmer, mitunter zu Sternchen gruppirt; in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  schwer lösl., leichter in siedendem.  $\text{KOH}$ ,  $\text{HCl}$  und verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lösen das Salz ohne Zer-

setzung; von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird es zersetzt.  $\text{AgNO}_3$  fällt aus der wässrigen Lsg. Silberplatincyannür  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ , während Platodiamminnitrat in Lsg. geht. An der Luft erh., verglimmt es wie Zunder unter Zurücklassung von metallischem Pt.

**Platodiamminrhodanid** ist nur in Verbindung mit Platinrhodanür  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{CN})_2\text{S}_2 + \text{Pt}(\text{CN})_2\text{S}_2$  [isomer mit Platosamminrhodanid  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_2$  s. d.] bekannt (Buckton, Soc. 3. 22; A. 92. 287). Es wird durch Zersetzung des Chlorids mit einem lösl. Doppelsalze des Platinrhodanürs erhalten; voluminöser, fleischfarbiger Niederschlag, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Weingeist, lösl. in verd.  $\text{HCl}$ ; schmilzt in der Hitze zu einer schwarzen, bläsiggen Masse, welche wie Zunder verbrennt.

**Platodiamminsulfit** (Cleve l. c.; Peyrone l. c.) wird erhalten, wenn die verd. Lsg. des von Birnbaum dargestellten Salzes  $\text{PtCl}_2 + \text{PtS}_2\text{O}_5 + 4\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{NH}_3$  erw. wird. Weisser, kryst. Niederschlag, bildet leicht Doppelsalze mit schwefligsaurem Platinoxidul (s. o. Magnusches Salz).

**Saures Platodiamminsulfit** bildet sich, wenn die Lsg. des Chloronitrats des Platindiammins mit ges. wässriger  $\text{SO}_2$  vermischt wird; kleine, farblose Octaëder oder Prismen.

**Platodiamminsulfat**  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$  (Cleve l. c.) scheidet sich aus der erkaltenden Lsg. aus, wenn das saure Salz unter Zusatz von  $\text{NH}_3$  in siedendem  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst wird; schwerlöst., schuppenförmige Kryst. (wahrscheinlich isomorph mit  $\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ , vergl. Sella, J. 1857. 261; Topsoë, A. W. [2] 66. 15). Durch Br oder J wird das Salz in Verbindungen des Platindiammins übergeführt; durch salpetrige Säure bildet sich indigoblaues Salz  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2(\text{NO}_3)_2$  (siehe Platindiammine).

**Saures Platodiamminsulfat** wird durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus der Lsg. des Chlorids gefällt.

**Platodiamminnitrat**  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  (Peyrone l. c.) wird durch Fällung der Lsg. des Chlorids mit  $\text{HNO}_3$  oder durch Zersetzung des Magnuschen grünen Salzes resp. der entsprechenden Cyanverbindung mit  $\text{AgNO}_3$  erhalten. Farblose oder gelbe Kryst. des monoklinen Systems, welche in etwa 10 Thln. siedendem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., in Alk. unlösl. sind. Verpufft in der Hitze wie Schiesspulver. Cl, Br oder J vereinigen sich direkt mit dem Salz zu Platindiamminen. Durch Einleiten von salpetriger Säure in die stark salpetersaure Lsg. entsteht ein schön blauer Niederschlag von der Zusammensetzung  $2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$ , welcher mikroskopische Dodekaëder bildet, in  $\text{H}_2\text{O}$  mit blauer Farbe lösl. ist und aus dieser Lsg. durch  $\text{HNO}_3$  wieder gefällt wird.

**Platodiamminphosphat** (Cleve l. c.) fällt aus den gemischten Lsgn. des Chlorids und Ammoniumphosphats mit 2,5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  nieder, ist in  $\text{H}_2\text{O}$  sehr llösl. und liefert mit Br eine Platindiamminverbindung.

**Platodiamminkarbonat**  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_4\text{CO}_3$  (Reiset l. c.) wird erhalten, wenn die Lsg. der Basis der Luft ausgesetzt oder das Chlorid mit der Lsg. von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  auf 40 bis 50° erh. wird; ausserdem erwähnt Reiset ein saures Karbonat und ein Sesquicarbonat.

**Platodiamminchromat**  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$  (Cleve l. c.; Buckton, A. 84. 270) fällt nieder, wenn die Lsg. des Chlorids mit einer Lsg. von normalem Kaliumchromat versetzt wird; fast unlösl., kryst. Pulver, kann auch aus der ammoniakalischen Lsg. des sauren Salzes kryst. erhalten werden.

**Saures Platodiamminchromat** bildet sich, wenn die Lsg. des Chlorids mit  $\text{CrO}_3$  versetzt wird: gelber Niederschlag, welcher aus der Lsg. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  in kleinen, würfelförmigen Kryst. erhalten werden kann. Durch Erhitzen mit  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  bildet sich Platindiamminchlorid.

### Platosemidiammine.

**Platosemidiamminhydroxyd**  $\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \\ \text{HO} \end{smallmatrix} \text{--} \text{NH}_3 \text{--} \text{HO}$ , die Basis der Platosemidiammine, ist vermuthlich von Odling (l. c.) erhalten worden, als er ein nicht näher beschriebenes Sulfat einer Platinbasis mit Barytwasser versetzte. Stark alkalisch, treibt  $\text{NH}_3$  aus dessen Salzen, absorbiert  $\text{CO}_2$  und zersetzt Metallsalze meist unter Bildung von Doppelsalzen.

Die Salze Platosemidiammine (Platinoxydulammoniakverbindungen) sind zuerst von Peyrone dargestellt, von Cleve als Isomere der Platosammine erkannt worden.

**Platosemidiamminchlorid**  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  (über MG. und Isomere siehe Platosamminchlorid S. 815). Zur Darstellung löst Peyrone (l. c.)  $\text{PtCl}_2$  (welches durch Erhitzen von Wasserstoffplatinchlorid auf  $250^\circ$  erhalten wurde) in  $\text{HCl}$ , neutralisirt die möglichst konz. Flüss. mit kohlensaurem Ammoniak, erh. zum Sieden und setzt von Neuem einen grossen Ueberschuss von  $\text{NH}_3$  hinzu. Die ursprünglich schön granatrothe Flüss. färbt sich nach und nach strohgelb, während sich eine schmutziggrüne bis schwärzliche Substanz absetzt. Aus dem Filtr. scheidet sich alsbald das Chlorid an den kalten Wänden ab, welches schnell von der Mutterlauge getrennt werden muss und durch Umkryst. aus siedend heissem  $\text{H}_2\text{O}$  gereinigt wird. Oder: eine Lsg. von mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirtem, salzsaurem Platinchlorür wird allmählich in kleinen Antheilen mit  $\text{KOH}$  versetzt, und das Ganze bei etwa  $13^\circ$  erhalten. Cleve (l. c.) versetzt die braune Lsg. von  $\text{PtCl}_2$  in kalter  $\text{HCl}$  mit  $\text{NH}_3$  bis zur Gelbfärbung und kocht den abfiltrirten, gelben Niederschlag mit  $\text{H}_2\text{O}$ , wodurch er in unlösl. grünes Magnus'sches Salz und die Lsg. des Chlorids zerfällt (s. a. Thomsen, Gmelin-Kraut III. 115).

In  $\text{H}_2\text{O}$  ziemlich schwer lösl. (1 Thl. in 26 Thln. — 33 Thln. Peyrone — von  $100^\circ$  und in 387 Thln. von  $0^\circ$ ), lösl. in kohlensauren Alkalien, zersetzt sich bei  $270^\circ$  unter Entweichen von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{HCl}$ ; durch Kochen mit  $\text{NH}_3$  werden 2 Mol.  $\text{NH}_3$  aufgenommen, wodurch Platodiamminchlorid erzeugt wird. Die folgenden von Cleve beschriebenen Salze sind meist durch Doppelzersetzung erhalten.

**Platosemidiamminjodid**  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{J}_2$ , hellgelbe Nadeln, welche noch 4 At. J aufnehmen.

**Platosemidiamminnitrit**  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2$ , schwerer, weisser, kryst. Niederschlag, welcher in siedendem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. ist, in der Hitze detonirt unter Zurücklassung von sehr voluminösem Pt und mit  $\text{Br}_2$  und  $\text{Cl}_2$  leicht Additionsprodukte bildet.

**Platosemidiamminnitrat**  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ , schmutzigweisses Pulver, aus dessen Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  durch  $\text{HCl}$  oder Metallchloride das Chlorid gefällt wird.

**Platosemidiamminsulfit**, für sich nicht dargestellt, gibt mit anderen schwefligsauren Salzen Doppelverbindungen von der Formel  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_3 + 3\text{R}_2\text{SO}_3$ , in welchen  $\text{R}_2 = (\text{NH}_4)_2$ , Ba,  $\text{Ag}_2$  oder Co ist.

**Platosemidiamminsulfat**  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ , schmutziggelbe, in  $\text{H}_2\text{O}$  schwerl. Krusten.

### Platomonodiammine.

**Platomonodiamminhydroxyd**, die Basis der Platomonodiammine  $\text{Pt} < \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{R} \\ \text{NH}_3 - \text{R} \end{smallmatrix}$  ist nicht bekannt. Die Salze sind von Peyrone zuerst dargestellt (Cleve; Blomstrand).

**Platomonodiamminchlorid**  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2$  wird aus der Lsg. des Nitrats durch  $\text{HCl}$ , während man mit Eis abkühlt, gefällt; lösl., farblose, glänzende Schuppen, welche aus  $\text{H}_2\text{O}$  umkryst. werden können.

**Platomonodiamminchloridplatinchlorür**  $2\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2 + \text{PtCl}_2 (= \text{PtCl}_2 + 2\text{NH}_3)$  isomer mit den übrigen Verbindungen dieser Zusammensetzung) setzt sich in der Kälte ab, wenn zu einer mit siedendem, kohlen-saurem Ammoniak neutralisirten Lsg. von salzsaurem  $\text{PtCl}_2$  tropfenweise, kohlen-saures Ammoniak zugesetzt wird, so lange sich die Farbe der Lsg. nicht ändert; wird auch aus der Lsg. des vorigen Salzes durch  $\text{PtCl}_2$  oder durch  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  gefällt. Kleine, sehr schön granatrothe Kryst., welche in kaltem, leichter in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  (jedoch nach Peyrone unter Zersetzung) lösl. sind. Gibt mit  $\text{Cl}$  oder anderen Oxydationsmitteln Platin-monodiamminchlorid.  $\text{AgNO}_3$  oder  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  erzeugt einen braunen Niederschlag von  $\text{Ag}_2\text{PtCl}_4$ , während in der Lsg. das Nitrat (in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Krusten) oder das Sulfat (weisses, kryst. Pulver, in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  ziemlich schwer, in siedendem leichter lösl.) des Platomonodiammins zurückbleibt.

### Platinsemiammine.

**Platinsemiamminhydroxyd**  $(\text{HO})_2 > \text{Pt} < \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 - \text{HO} \\ \text{HO} \end{smallmatrix}$  ist nicht bekannt.

**Kaliumplatinsemiamminchlorid**  $\text{Cl}_2 > \text{PtNH}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{KCl}$  entsteht bei Einwirkung von  $\text{Cl}$  oder  $\text{KMnO}_4$  auf die Verbindung von Platosemi-amminchlorid und Platodiamminchlorid  $2\text{PtNH}_3\text{Cl}_2 + \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  (isomer mit grünem Magnus'schem Salze), Verdampfen der vom unlösl. Platindiamminchlorid getrennten Flüss. und Versetzen mit  $\text{KCl}$ ; trikline Kryst. mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Platinsemiamminchloridplatodiamminchlorid**  $2\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_4 \cdot \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ , zinnoberrothe Nadeln, ist unbeständig und zerfällt schon bei gewöhnlicher T. in Platindiamminchlorid und Platosemi-amminchlorid (Cossa, Br. 23. 2503).

### Platinammine.

**Hydroxyloplatinamminhydroxyd**  $(\text{HO})_2 > \text{Pt} < \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 - \text{HO} \\ \text{NH}_3 - \text{HO} \end{smallmatrix}$  (Gerhard, Gerh. und Laur., Compt. rend. 1850. 273; A. 76. 307), die Basis der



Platinammine  $R_2 > Pt < \begin{smallmatrix} NH_3-R \\ NH_3-R \end{smallmatrix}$  wird aus der siedenden Lsg. des Nitratonitrats durch  $NH_3$  gefällt; kleine glänzende Krystalle, welche bei  $130^\circ$  kein  $H_2O$  verlieren, in  $H_2O$  fast unlösl., lösl. in heissen, verd. Säuren, selbst in Essigsäure; KOH wirkt auf die Verbindung nicht ein.

Die Salze, **Platinammine**, nach dem Entdecker auch Salze von Gerhard's Basis genannt, entstehen meist durch Oxydation der Platosammine mittelst Cl, Br, J oder  $HNO_3$ , verwandeln sich durch Erhitzen mit  $NH_3$  in Platindiammine und werden durch  $SO_2$  reduziert zu Platosamminen. Die direkt durch das Pt gebundenen At.  $R_2$  oder Atomgruppen werden durch die gewöhnlichen Reagentien meist nicht angezeigt: so werden durch  $AgNO_3$  nur die am  $NH_3$ , nicht die am Pt liegenden Chloratome gefällt.

**Chloroplatinamminchlorid**  $Cl_2 > Pt(NH_3)_2Cl_2$ , MG. 369,8; 100 Thle. enthalten 52,54 Pt, 38,26 Cl, 9,20  $NH_3$ , isomer mit Platinsemidiamminchlorid und der Doppelverbindung von Platindiamminchlorid und  $PtCl_2$ , entsteht, wenn man durch  $H_2O$ , in welchem Platosamminchlorid vertheilt ist, so lange in der Siedehitze Cl leitet, bis die blassgelbe Farbe in Citronengelb übergegangen ist und ein Tropfen der Flüss. unter dem Mikroskop nur gelbe, octaëdrische Kryst. des neuen Salzes zeigt (Gerhard l. c.) oder bis die farblos gewordene Flüss. anfängt, sich in Folge weiterer Zersetzung roth zu färben. Nach Odling (l. c.) erhält man die Verbindung leicht, wenn man eine mit HCl angesäuerte Lsg. von Platosamminchlorid mit  $KMnO_4$  versetzt.

Octaëder oder quadratische Tafeln, in kaltem  $H_2O$  ziemlich schwerlösl. (1:100), in heissem leichter (1:33 bis 34 Thln.) lösl. (Cleve l. c.). Löst sich in siedendem  $NH_3$  zu dem Chloride des Platindiammins, wird von konz.  $HNO_3$  und  $H_2SO_4$  selbst in der Siedehitze nicht angegriffen, von siedender Kalilauge gelöst, jedoch ohne  $NH_3$ -Entwickelung (Gerhardt l. c.). Das Cl wird durch  $AgNO_3$  erst nach längerem Kochen vollständig gefällt (Grimm l. c.).

**Bromoplatinamminbromid**  $Br_2 > Pt(NH_3)_2Br_2$  (Cleve l. c.) aus Platosamminbromid, Br und  $H_2O$  erhältlich: rothgelbe, quadratische Tafeln.

**Jodoplatinamminjodid**  $J_2 > Pt(NH_3)_2J_2$ , russschwarzes Pulver.

**Chloroplatinamminnitrit**  $Cl_2 > Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$  (durch Behandlung des Nitratonitrats mit HCl erhalten) und das **Bromonitrit** (durch Addition von  $Br_2$  zu Platosamminnitrit dargestellt) sind farblose oder gelbe Tafeln. Das Chloronitrit verbindet sich mit Silbernitrit zu einem Doppelsalze (Cleve l. c.).

**Hydroxyoplatinamminnitrat**  $(HO)_2 > Pt(NH_3)_2(NO_3)_2$  wird nach Cleve (l. c.) erhalten, wenn die Lsg. des Chlorids längere Zeit mit einem Ueberschusse von  $AgNO_3$  gekocht wird; gelblich kryst. Pulver, wösl. in kaltem  $H_2O$ .

**Chloroplatinamminnitritoehlorid**  $Cl_2 > Pt(NH_3)_2NO_2.Cl$  scheidet sich aus dem Gemische der Lsgn. von Nitratonitrit und Kaliumplatinchlorür aus; mikroskopische, hell orangefarbige Tafeln (Cleve).

**Nitratoptatinamminnitrit**  $(NO_3)_2 > Pt(NH_3)_2(NO_3)_2$  erhielt Cleve (l. c.) durch Einwirkung von  $HNO_3$  auf Platosamminnitrit; lösl., ziemlich

grosse, farblose Kryst., aus welchen durch Behandlung mit HCl neben Chloronitrat das

**Nitratochloroplatinamminnitrit**  $\text{NO}_3 > \text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$  in farblosen oder gelblichen rhombischen Tafeln erhalten wird.

**Nitratoplatinamminnitrat**  $(\text{NO}_3)_2 > \text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$  bildet sich nach Cleve, wenn das Hydroxylonitrat mit einem Ueberschusse von  $\text{HNO}_3$  eingedampft und der erstarrte Krystallbrei mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen wird. Gelbes Pulver, in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., in heissem schwerlösl., lösl. in  $\text{HNO}_3$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$ ; aus letzterer, heissges. Lsg. scheidet sich die Verbindung in der Kälte kryst. aus (Gerhardt l. c.).

**Hydratoplatinamminsulfat**  $(\text{HO})_2 > \text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  wird erhalten durch Zersetzung des Chlorids mit Silbersulfat.

**Sulfatoplatinamminsulfat**  $\text{SO}_4 > \text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$  bleibt zurück, wenn man die Lsg. der vorigen Verbindung oder der Basis in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eindampft und den Rückstand mit Alk. behandelt (Cleve l. c.; Gerhardt l. c.).

### Platindiammine.

**Hydroxyloplatindiamminhydroxyd**  $(\text{HO})_2 > \text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{HO})_2$ , die Basis der Platindiammine, ist nicht bekannt. Um die Erforschung der äusserst zahlreichen Verbindungen, welche der Gruppe der Diammine  $\text{R}_2 > \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{R}_2$  angehören, haben sich besonders verdient gemacht: Gerhardt (l. c.), Gros (A. 27. 241), Răwsky (A. ch. [3] 22. 278; A. 68. 316), Hadow (Soc. [2] 4. 345; J. pr. 100. 30), Cleve (l. c.) u. a. Sie bilden sich entweder durch Oxydation der Platodiammine mittelst Cl, Br, J,  $\text{HNO}_3$  u. a., oder durch Behandlung der Platinammine mit  $\text{NH}_3$ . Auch hier macht sich ein wesentlicher, für die Theorie wichtiger Unterschied geltend zwischen den elektronegativen At. oder Atomgruppen, welche am Pt. und denen, welche am  $\text{NH}_3$  gebunden sind. Am klarsten tritt dieser Unterschied bei denjenigen Verbindungen hervor, welche 2 At. Cl an Pt gebunden enthalten (Salze der Gros'schen Basis), da diese Chloratome durch Silbernitrat in der Kälte nicht gefällt werden; nur nach längerem Kochen, und auch dann nur schwierig, bildet sich  $\text{AgCl}$ . Auch dem Austausche gegen andere Säureradikale leisten sie heftigen Widerstand. Ähnlich verhält es sich mit den Gruppen  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4$  u. s. w. Es ist klar, dass durch die Verschiedenheiten, welche die Stellung dieser At. oder Atomgruppen bedingt, hier die Entstehung zahlreicher Isomeren ermöglicht ist.

**Chloroplatindiamminchlorid**  $\text{Cl}_2 > \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ ; MG. 403,82; 100 Thle. enthalten 48,12 Pt, 35,04 Cl, 16,84  $\text{NH}_3$ . Nach dem Entdecker Chlorid der Basis von Gros genannt. Man leitet Cl in eine ziemlich konz. Lsg. von Platodiamminchlorid, bis die Lsg. anfängt, sich zu röthen (Grimm l. c., Răwsky l. c.) (kalte und verd. Lsg. liefert das Salz mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ ). Bildet sich ferner, wenn Platinamminchlorid in  $\text{NH}_3$  gelöst (Gerhardt l. c.) oder die Lsg. eines der übrigen Chlorplatindiammine (Salze von Gros) mit HCl gefällt wird. Schweres, blass citronengelbes Pulver, in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., in siedendem schwerlösl. Auf Zusatz von  $\text{AgNO}_3$  fällt in der Kälte nur die Hälfte des Cl, der Rest erst nach längerem Kochen (Grimm l. c.), auch durch Erhitzen mit konz.

$\text{H}_2\text{SO}_4$  werden nur 2 At. Cl in Form von HCl frei. Das Chlorochlorid bildet wohl charakterisirte Doppelsalze mit  $\text{PtCl}_2$  und  $\text{PtCl}_4$ .

**Chloroplatindiamminchloridplatinchlorür**  $\text{Cl}_2 > \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + \text{PtCl}_2$  bildet sich, wenn die Lsgn. von Platodiamminchlorid und Wasserstoffplatinchlorid mit einander vermischt werden (Cossa, Gazz. chim. 17. 1; Ch. C. 1887. 330). Ferner durch Einwirkung von Cl auf in siedendem  $\text{H}_2\text{O}$  suspendirtes grünes Magnus'sches Salz, endlich durch Einwirkung des Chloronitrats auf Kaliumplatinchlorür (Reiset, Cleve l. c.); kupferrothes, kryst., glänzendes, in  $\text{H}_2\text{O}$  nur wösl. Pulver (mikroskopische, sechsseitige Tafeln, Gerhardt l. c.). Ueber Zersetzung durch  $\text{AgNO}_3$  vergl. Cleve (l. c.).

**Chloroplatindiamminplatinchlorid**  $\text{Cl}_2 > \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + \text{PtCl}_4$  (isomer mit Platinamminchlorid und Platinsemidiamminchlorid) erhält man nach Gerhardt neben Platodiamminchlorid, wenn man Cl auf in  $\text{H}_2\text{O}$  suspendirtes grünes Magnus'sches Salz längere Zeit oder auf die vorige Verbindung so lange einwirken lässt, bis das rothe Salz eben verschwunden ist, und die eingedampfte Lsg. mit Alk. versetzt. Wird nach Cleve aus der Lsg. des Dichloronitrats durch Kaliumplatinchlorür gefällt. Gelbe, glänzende Krystallfitter, lösl. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$ . HCl fällt aus der Lsg. das Chlorochlorid,  $\text{HNO}_3$  das Chloronitrat.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erzeugt einen Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid. Durch  $\text{AgNO}_3$  werden zwei Drittel des Cl sofort gefällt, der Rest erst nach längerem Kochen.

**Hydroxylochloroplatindiamminchlorid**  $\frac{\text{Cl}}{\text{HO}} > \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  bildet sich nach Cleve, wenn eine Lsg. von Hydroxylochloronitrat mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  vermischt wird; weisser kryst. Niederschlag.

**Bromoplatindiamminbromid**  $\text{Br}_2 > \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2$  (Cleve l. c.) entsteht bei Einwirkung von überschüssigem Br auf Platodiamminphosphat, wird aus Bromonitrat durch  $\text{NH}_4\text{Br}$  gefällt. Schwer lösl., orangegelbes, kryst. Pulver. Das Br wird selbst in der Siedehitze nur unvollständig gefällt.

**Bromohydroxyloplatindiamminbromid**  $\frac{\text{Br}}{\text{HO}} > \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2$  wird nach Cleve erhalten, wenn die Lsg. des Bromohydroxylonitrats mit  $\text{NH}_4\text{Br}$  versetzt wird.

**Bromoplatindiamminchlorid**  $\text{Br}_2 > \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ , isomer mit dem  $\text{Cl}_2 > \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2$ , bildet sich durch Einwirkung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  auf Bromonitrat, sowie durch Einwirkung von Br auf die warme, konz. Lsg. von Platodiamminchlorid. Gelber, kryst. Niederschlag. Durch Einwirkung von HCl wird das Br mehr oder weniger gegen Cl ausgetauscht.  $\text{AgNO}_3$  fällt aus der Lsg. das Cl und 1 At. Br.

**Bromochloroplatindiamminchlorid**  $\text{BrCl} > \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  und **Bromohydroxyloplatindiamminchlorid**  $\frac{\text{Br}}{\text{HO}} > \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  werden aus der Lsg. des Bromohydroxylonitrats durch HCl resp.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gefällt.

**Chloroplatindiamminbromid**  $\text{Cl}_2 > \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2$ , isomer mit dem  $\text{Br}_2 > \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  (Cleve) entsteht durch Einwirkung von  $\text{NH}_4\text{Br}$  auf Chloronitrat; gelber, kryst. Niederschlag, verhält sich gegen HCl und  $\text{AgNO}_3$  wie Bromochlorid.

**Hydroxylochloroplatindiamminbromid**  $\frac{\text{Cl}}{\text{HO}} > \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2$  bildet sich

durch Einwirkung von  $\text{NH}_4\text{Br}$  auf Hydroxylochloronitrat als kryst. Niederschlag.

**Jodoplatindiamminjodid**  $\text{J}_2 > \text{Pt}(\text{NH}_3)_4 > \text{J}_2$  (Cleve l. c.; Jörgensen, Gmelin-Kraut III, 1106) wird aus Jodo- oder Chloronitrat durch überschüssiges  $\text{KJ}$ , und aus Platodiamminchlorid durch Kaliumtrijodid gefällt. Graphitähnliches Pulver, aus dessen Lsg. durch  $\text{AgNO}_3$  allmählich alles  $\text{J}$  gefällt wird.  $\text{NH}_3$  verwandelt es in gelbes, kryst.  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{J}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (zu den Diplatindiamminen gehörig). Wird die Lsg. des Jodojodids einige Zeit mit  $\text{Hg}$  gekocht, so scheidet sich  $\text{HgJ}_2$  aus und aus dem Filtrat kryst. während des Erkalteins ein Doppelsalz mit  $\text{HgJ}_2$  in citronengelben Kryst.

**Chloroplatindiamminrhodanid**  $\text{Cl}_2 > \text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{CNS})_2 + \text{H}_2\text{O}$  wird aus der Lsg. des Chloronitrats durch Rhodanammonium gefällt; kryst., orange-farbiges Pulver.

**Sulfatoplatindiamminsulfat** (Cleve l. c.)  $\text{SO}_4 > \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  bildet sich, wenn das Hydroxylonitratonitrat in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst und die Lsg. mit  $\text{H}_2\text{O}$  vermischt wird. Weisser, voluminöser Niederschlag, welcher das  $\text{H}_2\text{O}$  zwischen  $100$  und  $120^\circ$  verliert und bei  $130^\circ$  sich schwärzt und zersetzt.

**Hydroxyloplatindiamminsulfatosulfat**  $\begin{smallmatrix} (\text{HO})_2 \\ (\text{SO}_4)_2 \end{smallmatrix} \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  bildet sich durch Einwirkung einer wässerigen Lsg. von Silbersulfat auf Bromosulfat; es kryst. aus der Lsg. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  in rechtwinkligen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung. Schwer lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ ; aus der Lsg. wird durch  $\text{BaCl}_2$  nur ein Drittel der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefällt.

**Sulfatoplatindiamminhydroxyd**  $\text{SO}_4 > \text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{HO})_2$  (?) wird in Lsg. erhalten, wenn gleiche Mol. der vorigen Verbindung und  $\text{Ba}(\text{HO})_2$  gemischt werden. Reagiert schwach alkalisch, absorbiert  $\text{CO}_2$ . Dampft man die Lsg. bei Siedehitze ein, so erhält man die isomere Verbindung:

**Hydroxyloplatindiamminsulfat**  $(\text{HO})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ ; in  $\text{H}_2\text{O}$  schwer lösl.; die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird vollständig durch  $\text{BaCl}_2$  gefällt;  $\text{HCl}$  erzeugt einen Niederschlag von Chlorochlorid (Cleve l. c.).

**Chloroplatindiamminsulfat**  $\text{Cl}_2 > \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$  (schwefelsaures Salz der Basis von Gros) wird durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus der heissen Lsg. des Chloronitrats gefällt; aus kalter Lsg. fällt ein  $\text{H}_2\text{O}$ -haltiges Salz in feinen Krystallnadeln.  $\text{AgNO}_3$  erzeugt in der Lsg. erst nach längerem Kochen eine Trübung. Mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erh., färben sich die Kryst. dunkler roth, nehmen aber auf Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}$  wieder eine weisse Farbe an, wahrscheinlich in Folge der Verwandlung in saures Sulfat.

**Hydroxylochloroplatindiamminsulfat**  $\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} > \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$  scheint sich nach Cleve durch Einwirkung verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf Hydroxylokarbonat zu bilden.

**Sulfatoplatindiamminhydroxylochlorid**  $\text{SO}_4 > \text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{HO} \end{smallmatrix}$ , mit der vorigen Verbindung isomer, bildet sich, wenn man aus der Lsg. des Chlorosulfats genau ein Drittel der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch  $\text{BaCl}_2$  fällt, das farblose Filtr. verdunstet und kryst. lässt; in kaltem und besonders in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., gibt mit konz.  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  eine Doppelverbindung.

**Bromoplatindiamminsulfat**  $\text{Br}_2 > \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$  entsteht durch Zusatz von  $\text{Br}_2$  zu einer Lsg. von Platodiamminsulfat; citronengelbes, in  $\text{H}_2\text{O}$

sehr schwer lösl., kryst. Pulver. Kocht man 2 Mol. des Salzes mit 1 Mol.  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , so kryst. aus dem Filtrate von  $\text{AgBr}$ :

**Bromosulfatoplatindiamminsulfat**  $\text{Br}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Pt}_2(\text{NH}_3)_8 \cdot (\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet); ziemlich leicht in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl.; nur zwei Drittel der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  werden durch  $\text{BaCl}_2$  gefällt.

**Jodoplatindiamminsulfat**  $\text{J}_2 > \text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{SO}_4$ , wie das Bromosulfat erhalten, ist dunkelbraun, kryst., sehr schwer lösl., färbt selbst in kleinen Mengen  $\text{H}_2\text{O}$  intensiv gelb; beim Kochen der Lsg. entweicht J.

**Hydroxyloplatindiamminnitrat**  $(\text{HO})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ ; (neutrales salpetersaures Diplatindiamin Gerhardt), bildet sich beim Kochen von Hydroxylonitronitrat mit  $\text{NH}_3$ ; amorph, in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  wenig, leichter in heissem lösl.

**Hydroxylonitratoplatindiamminnitrat**  $\begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{NO}_3 \end{smallmatrix} > \text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ , Gerhardt's sesquisalpetersaures Diplatinamin, entsteht nach Gerhardt durch Einwirkung von konz.  $\text{HNO}_3$  auf Platodiamminnitrat oder -sulfat: man erw., bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln, und löst das sich bildende himmelblaue Pulver in kochendem  $\text{H}_2\text{O}$ ; aus der erkaltenden Lsg. scheidet sich das Salz in farblosen Kryst. aus. Bildet sich auch, wenn Silbernitrat auf Jodonitrat wirkt (Cleve). Die Lsg. gibt mit oxalsauen und phosphorsauren Salzen Niederschläge, welche die an Pt gebundenen Gruppen HO und  $\text{NO}_3$  enthalten, während die durch  $\text{NH}_3$  gebundenen  $\text{NO}_3$ -Gruppen durch die entsprechenden Säureradikale ausgetauscht sind.

**Nitratoplatindiamminchlorid** (Cleve)  $(\text{NO}_3)_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich aus, wenn man eine kochende Lsg. des Hydroxylonitratnitrats mit konz.  $\text{HCl}$  behandelt; aus der wässrigen Lsg. kryst. es durch Verdunsten in spitzen Rhomboëdern. Das  $\text{H}_2\text{O}$  entweicht bei  $100^\circ$ ; durch  $\text{AgNO}_3$  wird alles Cl gefällt. Mit  $\text{PtCl}_4$  bildet das Salz eine Doppelverbindung.

**Chloroplatindiamminnitrat**  $\text{Cl}_2 > \text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  (salpetersaures Salz der Basis von Gros) mit der vorigen Verbindung isomer, wird leicht erhalten durch Einwirkung von möglichst wenig  $\text{HNO}_3$  auf grünes Magnus'sches Salz oder auf Platodiamminchlorid; auch, wenn Cl in die Lsg. des Platodiamminnitrats geleitet wird (vergl. Gros, Răwsky, Peyrone, Grimm und Hadow). Farblose oder schwach gelbliche Prismen.  $\text{AgNO}_3$  gibt in der Kälte keinen Niederschlag; in der Hitze wird 1 At. Cl gefällt (Cleve l. c.). Vermischt man die kochende Lsg. mit Ammoniumkarbonat, so bildet sich ein Doppelsalz mit dem Hydroxylokarbonat. Auch  $\text{PtCl}_2$  und  $\text{PtCl}_4$  bilden Doppelverbindungen.

**Hydroxylochloroplatindiamminnitrat** (salpetersaures Salz von Răwsky) nach Cleve:  $\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} > \text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ . Die von Răwsky (A. ch.

[3] 22. 278; A. 68. 316) für dieses Salz und die ähnlichen Verbindungen angegebene Formel enthält  $\frac{1}{2}$  At. O mehr und 1 At. H weniger. Bildet sich, wenn die heisse Lsg. des Chloronitrats (Cleve) oder die Lsg. des Chlorochlorids (Gerhardt) mit  $\text{AgNO}_3$  versetzt oder wenn nach Răwsky das grüne Magnus'sche Salz mit konz. überschüssiger  $\text{HNO}_3$  gekocht wird. Weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag, in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  sehr schwer lösl. Die Lsg. wird durch  $\text{AgNO}_3$  erst nach mehrstündigem Kochen gefällt (Cleve l. c.); durch  $\text{HCl}$  wird das

Chlorochlorid gefällt. Verd., stark salzsaure Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid erzeugt einen kupferfarbigen, moosartigen Niederschlag (Hadow l. c.). Wird die kochende Lsg. in konz.  $\text{HNO}_3$  gegossen, so fällt:

**Chloronitratoplatindiamminnitrat**  $\text{Cl} \text{ } \text{NO}_3 > \text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  nieder; kryst., orangefarbiges Pulver, welches durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt wird (Cleve l. c.).

**Bromoplatindiamminnitrat**  $\text{Br}_2 > \text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  bildet sich, wenn Br auf Platodiamminnitrat einwirkt; schuppenförmige, citronengelbe Prismen, dem Jodblei ähnlich, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Aus der siedenden Lsg. wird durch die äquivalente Menge  $\text{AgNO}_3$  die Hälfte des Br gefällt und aus dem Filtrat kryst.:

**Hydroxylobromoplatindiamminnitrat**  $\text{Br} \text{ } \text{HO} > \text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ ; blassgelb körnig und schwer lösl. Wird dessen kochende Lsg. in konz.  $\text{HNO}_3$  gegossen, so entsteht:

**Bromonitratoplatindiamminnitrat**  $\text{Br} \text{ } \text{NO}_3 > \text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ ; kryst., orangefarbig, wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt.

**Jodoplatindiamminnitrat**  $\text{J}_2 > \text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  wird durch Addition von J zu Platodiamminnitrat erhalten; schwarzbraune Krystalle von der Form des salpetersauren Salzes der Basis von Gros, ziemlich llösl. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$ , verwandelt sich durch Behandlung mit  $\text{AgNO}_3$  in der Siedehitze in Hydroxylonitratonitrat.  $\text{NH}_3$  fällt aus der Lsg. ein schmutziggelbes, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{J} \cdot \text{NO}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ , welches jedoch der Diplatinreihe angehört (Cleve).

**Nitritoplatindiamminnitrat**  $(\text{NO}_2)_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  (Cleve) bildet sich, wenn Untersalpetersäure in Platodiamminnsulfat geleitet wird. Indigo-blaue Octaëder, in  $\text{H}_2\text{O}$  unter Entwicklung salpetrigsaurer Dämpfe lösl. Eine ähnliche Verbindung wird durch Einleiten von salpetriger Säure in die stark mit  $\text{HNO}_3$  angesäuerte Lsg. von Platodiamminnitrat erhalten (Hadow).

Ueber Jodonitritoplatindiamminnitrat s. Diplatindiammine.

**Hydroxylosulfatoplatindiamminnitrat**  $\text{HO} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_3$  scheidet sich aus einer mit der berechneten Menge  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  versetzten und heiss filtr. Lsg. von Hydroxylosulfatosulfat während des Erkaltes aus; weisses, schweres Krystallpulver, aus mikroskopischen Rhomboëdern bestehend (Cleve).

**Chloronitratoplatindiamminsulfat**  $\text{Cl} \text{ } \text{NO}_3 > \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (Cleve) bildet sich, wenn Hydroxylochloronitrat in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst und die Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  gegossen wird.

**Bromonitratoplatindiamminsulfat**  $\text{Br} \text{ } \text{NO}_3 > \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  wird aus dem Bromhydroxylonitrat in gleicher Weise erhalten.

**Monochloroplatindiamminphosphat**  $\text{ClPt}(\text{NH}_3)_4\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (Raewsky, Cleve) wird durch Fällung von Hydroxylochloronitrat (salpetersaures Salz von Raewsky) mit Trinatriumphosphat oder von Chloronitrat (salpetersaures Salz von Gros) mit Dinatriumphosphat erhalten; weisses oder schwach gelbliches Krystallpulver, fast unlösl. in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , sehr wölsl. in heissem.

**Monobromoplatindiamminphosphat**  $\text{BrPt}(\text{NH}_3)_4\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht, wenn eine Lsg. von Bromonitrat mit einer solchen von Dinatriumphosphat versetzt wird; schmutziggelb, sehr schwerlöstl. in  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Bromoplatindiamminphosphat**  $\text{Br}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{PO}_4(\text{HO})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  wird neben dem vorigen Salze durch Einwirkung von Br auf Platodiamminphosphat erhalten; lösl., citronengelbe, ziemlich grosse, flache Prismen oder Nadeln; bei  $100^\circ$  entweichen 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Nitratoplatindiamminphosphat**  $\text{NO}_3 \cdot \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  wird aus der Lsg. des Hydroxylonitritonitrats durch Dinatriumphosphat gefällt; schneeweisse, grosse, schiefe Nadeln, äusserst schwer in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. (Cleve).

**Hydroxylonitratoplatindiamminpyrophosphat** wird in gleicher Weise durch Natriumpyrophosphat erhalten.

**Hydroxylochloroplatindiamminkarbonat** (Räwsky, Cleve)  $\text{HO} \begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  wird aus der Lsg. des Hydroxylochloronitrats (salpetersaures Salz von Räwsky) durch Ammoniumkarbonat, sowie aus der Lsg. des Chloronitrats (salpetersaures Salz von Gros) durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gefällt; weisses oder schwach gelbliches Pulver, welches durch längeres Kochen mit dem Fällungsmittel dicht und kryst. wird.

**Karbonatnitratoplatindiamminkarbonat**  $\text{CO}_3(\text{NO}_3)_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{CO}_3$  (Cleve) wird aus der Lsg. des Hydroxylonitratonitrats durch Ammoniumkarbonat gefällt; voluminöser, weisser Niederschlag, welcher sich in siedendem  $\text{H}_2\text{O}$  löst und beim Erkalten in zu Kugeln vereinigten Prismen oder Schuppen absetzt.

**Chloroplatindiamminchromat**  $\text{Cl}_2 \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$  aus Chloronitrat (salpetersaures Salz von Gros) und  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  erhalten; citronengelbe, fast unlösl., mikroskopische Nadeln. Mit Kaliumbichromat erhält man das saure Salz, welches aus dem siedend heissen Gemisch beim Erkalten kryst.; mikroskopische, orangerothe, rhombische Tafeln.

**Hydroxylochloroplatindiamminchromat**  $\text{HO} \cdot \text{Cl} \cdot \text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{CrO}_4$  aus Hydroxylochloronitrat und wässrigem Kaliumchromat; schweres, citronengelbes, fast unlösl. kryst. Pulver.

**Saures Chromat** ist ein schwerer, orangerother, kryst. Niederschlag.

**Bromoplatindiammindichromat**  $\text{Br}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cr}_2\text{O}_8$  scheidet sich aus, wenn heisse, konz. Lsgn. von Bromonitrat mit Kaliumdichromat gemischt werden; orangerother, kryst., schweres Pulver, welches, plötzlich erh., mit zischendem Geräusch detonirt.

**Hydroxylosulfatoplatindiamminchromat**  $\text{HO} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} (?)$  wird aus konz. Lsgn. von Hydroxylosulfatochlorid und Kaliumchromat erhalten. Scheidet sich nach einiger Zeit in Gestalt citronengelber, am Glase haftender Halbkugeln von Krystallen aus. Bei  $100^\circ$  entweicht 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Hydroxylosulfatoplatindiammindichromat**, orangegelb, sehrschwerlöstl.

**Nitratoplatindiamminchromat**  $(\text{NO}_3)_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4$  fällt nieder, wenn eine Lsg. von Nitratochlorid mit einer solchen von überschüssigem Kaliumchromat vermischt wird; hell citronengelb, in  $\text{H}_2\text{O}$  fast unlösl., in der Hitze stark detonirend. Das saure Salz kryst. in orangerothern Prismen, detonirt gleichfalls heftig in der Hitze.

### Platinsemidiammine.

**Platinsemidiamminhydroxyd.** Die Basis der Platinsemidiammine  $R_2 > Pt < \begin{smallmatrix} NH_3 - NH_3 \\ R \end{smallmatrix} R$  ist nicht bekannt. Die Salze sind isomer mit den Platinamminen; sie entstehen meist durch Oxydation der Platinsemidiammine.

**Chloroplatinsemidiamminchlorid**  $Cl_2Pt(NH_3)_2Cl_2$  wird nach Cleve durch Einwirkung von Cl auf Platinsemidiamminchlorid erhalten, nach Jörgensen durch Einwirkung einer konz. Salmiak-Lsg. auf den Niederschlag, welchen  $AgNO_3$  in der Hitze in einer Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid erzeugt. Durch Stehen der Lsg. oder Verdunsten auf dem Wasserbade setzen sich hellgelb gefärbte, sechsseitige, vielfach zusammengewachsene, flache Prismen ab, welche sich bei  $0^\circ$  in 300 Thln., bei  $100^\circ$  in 65 Thln.  $H_2O$  lösen. In der Wärme färbt sich das Salz ohne Gewichtsverlust grün.

**Bromoplatinsemidiamminbromid**  $Br_2Pt(NH_3)_2Br_2$  bildet sich durch Einwirkung von Br auf mit  $H_2O$  angerührtes Platinsemidiamminbromid; aus heissem  $H_2O$  umkryst. bildet es dünne, rhombische Tafeln; in  $H_2O$  mit tiefgelber Farbe schwerlöst.

**Jodoplatinsemidiamminjodid**  $J_2 > Pt(NH_3)_2J_2$  wird erhalten, wenn KJ zu der Mutterlauge von der Darstellung des Chlorids (nach Jörgensen) gesetzt wird: kleine, glänzende, schwarze oder tiefpurpurrothe Kryst., welche in  $H_2O$  mit tiefpurpurrother Farbe schwerlöst. sind (Jörgensen l. c.).

**Jodoplatinsemidiamminsuperjodid**  $J_2 > Pt(NH_3)_2J_2 \cdot J_2$  entsteht durch Addition von J zu Platinsemidiamminjodid; braunschwarze, sechsseitige Tafeln (Cleve).

**Hydroxyloplatinsemidiamminnitrat**  $H_2O > Pt(NH_3)_2(NO_3)_2$  wird durch Einwirkung von  $AgNO_3$  auf das Chlorochlorid erhalten (Cleve).

**Hydroxyloplatinsemidiamminsulfat**  $(HO)_2 > Pt(NH_3)_2SO_4$  wird durch Einwirkung von  $Ag_2SO_4$  auf das Chlorochlorid erhalten (Cleve).

**Chloroplatinsemidiamminnitrit**  $Cl_2 > Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$  entsteht durch Einwirkung von Cl auf Platinsemidiamminnitrit (Cleve).

**Bromoplatinsemidiamminnitrit**  $Br_2 > Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$  entsteht durch Einwirkung von Br auf Platinsemidiamminnitrit (Cleve). Durch  $Ag_2SO_4$  wird 1 At. Br gefällt.

**Hydroxylochloroplatinsemidiamminnitrit**  $HO \cdot Cl > Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$  entsteht aus dem Chloronitrit durch  $Ag_2SO_4$  (Cleve).

### Platinmonodiammine.

**Platinmonodiamminhydroxyd**, die Basis der Platinmonodiammine  $R_2 > Pt < \begin{smallmatrix} NH_3 \cdot NH_3 \\ NH_3 \cdot R \end{smallmatrix}$ , ist nicht bekannt. (Cleve l. c.) hat die folgenden Salze dargestellt.

**Chloroplatinmonodiamminchlorid**  $Cl_2 > Pt(NH_3)_3Cl_2$ : hellgelbe, sechsseitige Tafeln.



**Bromoplatinmonodiammin-sulfat**  $\text{Br}_2 > \text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ; dünne, gelbe, mikroskopische Nadeln.

**Bromoplatinmonodiamminnitrat**  $\text{Br}_2 > \text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_2$ , goldgelbe Krystallkrusten.

**Hydroxylobromoplatinmonodiamminnitrat**  $\text{HO} \cdot \text{Br} \cdot \text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$  und

**Hydroxyloplatinmonodiamminnitrat**  $(\text{OH})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}$  werden aus dem Bromnitrat durch Einwirkung von  $\text{AgNO}_3$  erhalten.

### Diplatodiammine.

**Diplatodiamminhydroxyd**  $\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4(\text{HO})_2 + \text{H}_2\text{O}$ , die Basis der Diplatodiammine  $\text{Pt}_2 > \overset{\text{IV}}{\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{R}}_{\text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{R}}$  (Blomstrand; Cleve nimmt in diesen Verbindungen 2 At. H weniger an) wird erhalten, wenn Platinsemidiamminchlorid mit KOH behandelt wird. Weisses Pulver, welches sich an der Luft braun färbt. Mit  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder HCl behandelt, verwandelt es sich in die entsprechenden schwarzen, unlösl. Salze. Das Nitrat ist explodirbar. Das Chlorid verwandelt sich durch überschüssige HCl in Platosemidiamminchlorid (nach Cleve ohne Entwicklung von H).

### Diplatosindiammine.

**Hydroxylo diplatosindiamminhydroxyd**  $(\text{HO})_2 > \text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4(\text{HO})_2$ , die Basis der Diplatosindiammine  $\text{R}_2 > \text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4\text{R}_2$  ist nicht bekannt. Von Salzen sind nur die folgenden dargestellt:

**Chlorodiplatosindiamminchlorid**  $\text{Cl}_2\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  bildet sich, wenn das Chlorid der vorigen Reihe mit Königswasser gekocht wird; gelbes Pulver (Cleve).

**Jododiplatosindiamminjodid**  $\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4\text{J}_6$  erhält man, wenn man Jodoplatindiamminjodid mit KOH und den entstandenen gelben Körper mit HJ behandelt; amorphes, schwarzes Pulver (Cleve l. c.).

### Diplatindiammine.

**Hydroxylo diplatindiamminhydroxyd**  $(\text{HO})_2 > \overset{\text{VI}}{\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_8(\text{HO})_4}$ , die Basis der Diplatindiammine  $\text{R}_2 > \overset{\text{VI}}{\text{Pt}_2} \begin{matrix} \text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{R} \\ \text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{R} \\ \text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{R} \\ \text{NH}_3-\text{NH}_3-\text{R} \end{matrix}$  ist nicht bekannt.

Durch Behandlung des Jodids, Jodonitrats oder Bromnitrats des Platindiammins mit  $\text{NH}_3$  erhält man die Verbindungen:  $\text{J}_2 > \overset{\text{VI}}{\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_8} \cdot \text{J}_2\text{O}$ ;  $\text{J}_2 > \overset{\text{VI}}{\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_8}(\text{NO}_3)_2\text{O}$  und  $\text{Br}_2 < \overset{\text{VI}}{\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_8}(\text{NO}_3)_2\text{O}$ . Die erstere Verbindung gibt, mit  $\text{HNO}_3$  behandelt, 2 Mol. Jodonitritoplatindiamminnitrat  $\overset{\text{J}}{\text{NO}_2} > \text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ .

**Bromodiplatindiamminnitrat**  $\text{Br}_2 > \text{Pt}_2(\text{NH}_3)_8(\text{NO}_3)_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  bildet sich, wenn die oben erwähnte Verbindung  $\text{Br}_2 > \text{Pt}_2(\text{NH}_3)_8(\text{NO}_3)_2\text{O}$  mit  $\text{HNO}_3$  behandelt oder wenn Br vorsichtig in die Lsg. des Hydroxynitrats eingetropft wird. Pomeranzengelbe, starkglänzende Kryst., ziemlich lösl. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Lsg. wird durch  $\text{AgNO}_3$  gefällt.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  gibt einen weissen,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  einen gelben Niederschlag.

**Bromodiplatindiamminchlorid**  $\text{Br}_2 > \text{Pt}_2(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_4$ ,

**Bromodiplatindiamminsulfat**  $\text{Br}_2 > \text{Pt}_2(\text{NH}_3)_8(\text{SO}_4)_2$  und

**Nitratodiplatindiamminnitrat**  $(\text{NO}_3)_2 > \text{Pt}_2(\text{NH}_3)_8(\text{NO}_2)_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  werden aus Bromonitrat durch  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , resp.  $\text{HNO}_3$  gefällt.

**Jododiplatindiamminnitrat**  $\text{J}_2 > \text{Pt}_2(\text{NH}_3)_8(\text{NO}_3)_4$  bildet sich, wenn die Verbindung  $\text{J}_2 > \text{Pt}_2(\text{NH}_3)_8(\text{NO}_3)_2\text{O}$  (s. o.) mit  $\text{NH}_3$  behandelt wird. Orangerotes Pulver, ziemlich lösl. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$ , schwer in kaltem. Aus der heiss ges. Lsg. erhält man während des Erkaltes glänzende, hellorangerothe, kurze Prismen einer  $\text{H}_2\text{O}$ -haltigen Verbindung, welche bei  $100^\circ$  3 bis 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  verliert und in der Hitze schwach detonirt.  $\text{HCl}$  gibt in der Lsg. einen braunen, kryst. Niederschlag. •Durch  $\text{KJ}$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  werden das entsprechende Jodid und Phosphat erhalten.  $\text{AgNO}_3$  zersetzt nur schwierig; aus der vom  $\text{AgJ}$  abfilt. Lsg. erhält man:

**Hydroxyldiplatindiamminnitrat**  $(\text{HO})_2 > \text{Pt}_2(\text{NH}_3)_8(\text{NO}_3)_4$ .

**Hydroxyldiplatindiamminchlorid**  $(\text{HO})_2 > \text{Pt}_2(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_4$ ,

**Hydroxyldiplatindiamminsulfat**  $(\text{HO})_2 > \text{Pt}_2(\text{NH}_3)_8\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  und

**Hydroxyldiplatindiamminphosphat** werden aus der Lsg. des Hydroxynitrats durch  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  erhalten.

### Tetra- und Orthoplatindiammine.

**Tetraplatinamminjodid**  $\text{Pt}_4(\text{NH}_3)_8\text{J}_{16}$  bildet sich, wenn Diplatosindiamminsuperjodid mit  $\text{KOH}$  und der entstandene gelbe Körper mit  $\text{HJ}$  behandelt wird, schwarz, amorph.

**Octoplatinamminjodid**  $\text{Pt}_8(\text{NH}_3)_{16}\text{J}_{18}$  entsteht durch gleiche Behandlung aus letzterer Verbindung. Schwarz, amorph. Beide Verbindungen geben zahlreiche, jedoch nicht näher untersuchte Derivate.

### Andere hierher gehörige Verbindungen.

**Platintriamminkarbonat**  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{C}_2\text{O}_6$  bildet sich, wenn eine Lsg. von karbaminsaurem oder Kohlensäurem Ammoniak der Elektrolyse unter häufigem regelmässigem Wechsel des Stromlaufes unterworfen und die Lsg. mit Eis (in der Wärme bildet sich  $\text{Pt}_2\text{N}_7\text{C}_4\text{O}_{18}\text{H}_{27}$ ) gekühlt wird. In  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., in  $\text{NaOH}$  lösl. (Gerdes, J. pr. [2] 26. 257).

**Platintriamminchlorid**  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_4$  fällt aus der Lsg. der vorigen Verbindung in  $\text{NaOH}$  nieder, wenn dieselbe mit  $\text{HCl}$  versetzt wird; kleine Nadeln, welche sich nach und nach in Rhomboëder verwandeln

und leicht aus heissem  $\text{H}_2\text{O}$  umkryst. lassen. Mit  $\text{PtCl}_4$  bildet es ein schwerlöst. Doppelsalz mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Gerdes l. c.).

**Platintriamminnitrat**  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_4$  entsteht durch Einwirkung von  $\text{HNO}_3$  auf das Karbonat; farblose, kleine, in  $\text{H}_2\text{O}$  leicht, in  $\text{HNO}_3$  schwerlöst. Nadeln (Gerdes l. c.).

**Platintriamminsulfat**  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$  ist in  $\text{H}_2\text{O}$  fast unlöst. (Gerdes l. c.).

Ueber Verbindungen, welche durch Einwirkung von  $\text{KOH}$  auf Platinsalmiak entstehen, siehe E. v. Meyer (J. pr. [2] 18. 305): vergl. auch Gmelin-Kraut III, 1095.

## Platin und Phosphor.

**Platinphosphid**  $\text{PtP}_2$  wird durch Zusammenschmelzen von Pt mit Phosphorglas und Kohle (Pelletier), durch Erhitzen von Pt oder Platinsalmiak mit P (Davy) erhalten. Weiss (Pelletier) oder grau (Davy), mit metallischem Glanz (Schrötter); leicht schmelzbar, sehr spröde und in Würfeln krystallisierbar. SG. 8,77 (Schrötter, J. 1849. 246). Nach Clarke und Joslin (Ch. C. 1883. 56) existiren mehrere Verbindungen von Pt mit P, nämlich:  $\text{PtP}_2$ ,  $\text{PtP}$ ,  $\text{Pt}_2\text{P}$ , und ein Doppelphosphid  $\text{Pt}_3\text{P}_5$ . Die Verbindung  $\text{PtP}$  scheint die beständigste zu sein, sie ist in Königswasser unlöst.  $\text{PtP}_2\text{H}_2$  will Gavazzi (Gazz. chim. ital. 13. 324) durch Einwirkung von  $\text{PH}_3$  auf eine wässrige und neutrale Lsg. von Platinchlorid (Wasserstoffplatinchlorid?) erhalten haben. Derselbe ist ockergelb, in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HCl}$  lösl., entzündet sich an der Luft zwischen 100 und 110°, auch in Berührung mit rauchender  $\text{HNO}_3$ . Vergl. auch Platinhypophosphit.

**Platinhypophosphit**  $\text{Pt}(\text{PH}_2\text{O}_2)_2$  wird durch Einwirkung von  $\text{PH}_3$  auf eine wässrige, besser alkoholische Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid erhalten. Gelber Niederschlag, unlöst. in  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk.,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Essigsäure, dagegen unter Oxydation lösl. in  $\text{HNO}_3$  und Chlorwasser; zersetzt sich über 100° unter Entwicklung von selbstentzündlichem  $\text{PH}_3$ ; mit konz.  $\text{KOH}$  entwickelt es  $\text{H}$ ; es reduziert schon in der Kälte die Salze von Au, Ag, Pd und sogar Cu (Engel, C. r. 91. 1068). Ueber die Einwirkung von  $\text{PH}_3$  auf Wasserstoffplatinchlorid vergl. auch Platinphosphid.

## Platin und Arsen.

**Platinarsenid**  $\text{PtAs}_2$  bildet sich durch Zusammenschmelzen von Pt mit überschüssigem As; stahlgrau, spröde, feinkörnig, verliert in der Glühhitze alles As (Gmelin-Kraut III. 1192). Ueber  $\text{Pt}_3\text{As}_2$  siehe Platinarsenhydroxyd.

**Platinarsenhydroxyd**  $\text{PtAsOH}$  bildet sich nach Tivoli (Gazz. chim. 1885. 487; B. 1885. Ref. S. 137), wenn man in eine Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid (entsprechend 2 bis 4 g in 60 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ ) einen Strom von reinem H-haltigem Arsenwasserstoff leitet. Schwarze Flocken oder

Blättchen, welche durch Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. zersetzt werden, aber bei 120 bis  $130^\circ$  ohne Zersetzung getrocknet werden können und im trockenen  $\text{CO}_2$ -Strom erh., sich nach der Gleichung  $6\text{PtAsOH} = \text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{Pt}_3\text{As}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  zersetzen.

## Platin und Antimon.

**Platinantimonid**  $\text{PtSb}_2$  wird durch Zusammenschmelzen von 1 At. Pt und 2 At. Sb und langsames Erkalten dargestellt. Hart, spröde, mit grauem, kryst. Bruch; in den Höhlungen finden sich schöne, hexagonale Kryst. Durch Einleiten von Antimonwasserstoff in eine Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid soll schwarzes  $\text{PtSb}_2$  gefällt werden (Gmelin-Kraut III, 1193).

## Platin und Kohlenstoff.

**Platinsulfocarbide** (P. Schützenberger, C. r. III. 391)  $\text{Pt}_2\text{CS}_2$ . N oder H, mit den Dämpfen von  $\text{CS}_2$  überladen, wird über Platinschwamm, welcher nicht ganz auf Dunkelrothglut erh. ist, geleitet. Fein vertheilte, schwarze Masse, welche von kochender  $\text{HCl}$  oder  $\text{HNO}_3$  nicht angegriffen wird; selbst Königswasser ist fast wirkungslos. Durch Erhitzen im O-Strom bilden sich  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und metallisches Pt.

**Platincyanür**  $\text{Pt}(\text{CN})_2$  erhält man nach Rössler (W. J. 1866. 175; J. B. 1866. 290), wenn eine konz. Lsg. von  $\text{PtCl}_2$  mit einer Lsg. von  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  vermischt wird. Ueber andere Bildungsweisen vergl. Handwörterbuch, 1. Aufl. 6. 579; Weselsky (A. W. 20. 282; J. pr. 69. 276); Quadrat (A. 63. 164); Schafarik (A. W. 17. 57; J. pr. 66. 385). Gelblichweisses oder braungelbes, in  $\text{H}_2\text{O}$ , Säuren (mit Ausnahme von  $\text{HCN}$  und Alkalien unlösl. Pulver, wird aus der Lsg. in  $\text{HCN}$  durch längeres Kochen wieder gefällt. Besser bekannt sind die Verbindungen des Platincyanürs mit  $\text{HCN}$  und anderen Cyaniden; dieselben zeichnen sich zum Theil durch prachtvollen Di- oder Trichroismus aus; Säuren entwickeln aus ihnen nicht unmittelbar  $\text{HCN}$  und das Pt ist durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisbar. Aus diesen Doppelcyanüren entstehen dann durch Addition von Cl, Br oder J u. s. w. Verbindungen von zum Theil eigenartiger Zusammensetzung. Die erste hierher gehörige Verbindung, Kaliumplatincyanürchlorid, ist von Knop und Schnedermann (J. pr. 37. 461) beschrieben; später ist deren Kenntniss erweitert, besonders durch Hadow (Soc. 13. 106; J. 1860. 226); Blomstrand (J. pr. [2] 3. 207; B. 1869. 202); Holst (Bl. [2] 22. 347); Weselsky (A. W. 20. 282; J. pr. 69. 276); Martius (Inaugural-Dissertation über die Cyanverbindungen des Pt (Göttingen, 1860; A. 117. 374); Wilm (B. 1886. 959; 1887. Ref. 313; 1888. 1434; JK. 20. 441).

**Wasserstoffplatincyanür**, Platincyanwasserstoffsäure  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ ; *MG.* 300,22; 100 Thle. enthalten 64,72 Pt, 15,95 C, 18,67 N und 0,67 H.

Man zerlegt das in  $\text{H}_2\text{O}$  vertheilte Cu-Salz durch  $\text{H}_2\text{S}$ , verdampft die Lsg. schnell zur Trockniss und zieht die trockene Masse mit einem Gemisch von Alk. und Ae. aus (Quadrat, A. 63. 164). Weselsky (A. W. 20. 282; J. pr. 69. 276) zerlegt das Ba-Salz durch konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und zieht alsdann mit Alk. und Ae. aus. Im  $\text{H}_2\text{O}$ -freien Zustande grüngelbe, feine Kryst. mit Gold- resp. Kupferglanz, im  $\text{H}_2\text{O}$ -haltigen Zustande prächtig zinnoberrothe Kryst. mit blauem Flächenschimmer auf den Prismenflächen; in  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk. und Ae. lösl., bei  $140^\circ$  beständig. Die Säure treibt aus Karbonaten die  $\text{CO}_2$ , aus  $\text{NH}_4\text{Cl}$  die  $\text{HCl}$  aus. Die alkoholische Lsg. hinterlässt in der Wärme, auf Glas verdunstet, einen schönen Platinspiegel.

Die Additionsprodukte mit  $\text{Cl}_2$  und  $\text{Br}_2$ :  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot \text{Br}_2$  werden durch Zersetzung der entsprechenden Ba-Verbindungen mittelst  $\text{H}_2\text{SO}_4$  leicht erhalten. Beide Verbindungen sind in  $\text{H}_2\text{O}$  äusserst llösl. und zerfliesslich. Ihre Lsgn. reagiren sehr sauer und lösen zum Theil mit Leichtigkeit  $\text{Zn}$  (Blomstrand, Holst l. c.).

**Thoriumplatincyanür**  $\text{ThPt}_2(\text{CN})_8 + 16\text{H}_2\text{O}$  kryst. rhombisch, SG. 2,461 (Topsoë, A. W. 7. 3; Cleve, Bl. [2] 21. 116).

**Kaliumplatincyanür**  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ ; MG. 430,16; 100 Thle. enthalten 18,15 K, 45,17 Pt, 11,13 C, 13,03 N, 12,53  $\text{H}_2\text{O}$ ; Gmelin's Salz. Platinschwamm wird mit KCN oder Blutlaugensalz zusammengeschmolzen und die schwarze, halb geflossene Masse mit KCN extrahirt (Handwörterbuch, 1. Aufl. 6. 259), Claus (Beitr. zur Chemie der Pt-Metalle, Dorpat 1854; J. 1855. 445) empfiehlt, Platinsalmiak mit 1,5 Thln. KCN zusammenzuschmelzen. Knop (Ch. C. 1859. 17) löst  $\text{PtCl}_2$  in einer erw. Lsg. von KCN auf. Ueber andere Methoden siehe Martius (l. c.); Deville und Debray (C. r. 82. 241); Wilm (l. c.). Nach Grailich (Kryst.-opt. Untersuchungen, Wien 1858) rhombische Kryst., bei durchfallendem und quer auf die Säulenachse fallendem Lichte gelb, bei in der Richtung der Achse auffallendem Lichte lebhaft blau; nach Wilm (l. c.) ist das reine Salz farblos und das lebhaft Farbenspiel tritt nur bei einem, selbst sehr geringen, Na-Gehalt auf. An der Luft verwittern die Kryst. schnell, werden undurchsichtig und rosenroth; sie verlieren bei  $100^\circ$  alles  $\text{H}_2\text{O}$  und zersetzen sich in der Glühhitze. Das getrocknete Salz ist ausserordentlich hygroskopisch.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst es in der Kälte ohne Entwicklung von  $\text{HCN}$ , scheidet aber in der Hitze  $\text{Pt}(\text{CN})_2$  (?) ab. Die Lsg. gibt mit Metallsalzen verschiedenartig gefärbte Niederschläge der betreffenden Metallplatincyanüre (s. d.). Mit anderen Doppelcyanüren vereinigt es sich leicht zu Tripelverbindungen (s. d.).

**Kaliumplatincyanürchlorid**  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} [= \text{Pt}(\text{CN})_4 + 2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}]$ . Nach Knop und Schnedermann (l. c.) erh. man die Lsg. des Kaliumplatincyanürs mit Königswasser bis fast zum Sieden; nach Hadow (l. c.) versetzt man sie mit  $\text{KMnO}_4$  und  $\text{HCl}$ . Bildet sich auch durch Einwirkung von  $\text{Cl}$  auf die entsprechende J-Verbindung. Grosse, farblose, leicht in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. lösl., schnell verwitternde, trikline Kryst. (Naumann, J. pr. 37. 465). Die Lsg. scheidet aus  $\text{KJ}$  J aus (Hadow l. c.) und wird durch  $\text{Zn}$  oder  $\text{SO}_2$  zu Kaliumplatincyanür reducirt (Knop und Schnedermann l. c.). Aus konz. Lsg. von Kaliumplatincyanür fällt sie

$5\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 + \text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot \text{Cl}_2 = [\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4]_6\text{Cl}_2$ <sup>1)</sup> (Hadow l. c.; Wilm l. c.). Diese Verbindung bildet sich auch, wenn Cl durch eine warm ges. Lsg. von Kaliumplatincyannür so lange geleitet wird, bis die Flüss. zu einem kupferrothen Brei erstarrt, welcher durch Umkryst. aus sehr wenig  $\text{H}_2\text{O}$ , dem etwas  $\text{HCl}$  zugefügt ist, gereinigt wird (Knop, A. 43. 111). Sie kryst. mit 21 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in Formen des tetragonalen Systems, besitzt kupferrothen Metallglanz mit gelbrothem bis messinggelbem Schimmer, ist in Alk. schwerlöst., luftbeständig, verliert bei 100° 18 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , den Rest bei 186° (Hadow), bei 120° (Wilm). Die Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  ist farblos, macht aus  $\text{KJ}$   $\text{J}$  frei, wird durch  $\text{KHO}$  oder reduzierende Agentien zu Kaliumplatincyannür reduziert, durch  $\text{HCl}$  und  $\text{KMnO}_4$  in  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot \text{Cl}_2$  verwandelt und zerfällt auf Zusatz eines  $\text{Zn}$ -Salzes in niederfallendes Zinkplatincyannür und gelöst bleibendes  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot \text{Cl}_2$ . Vergl. auch über eine ähnliche, durch Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  erhaltene Verbindung Weselsky (l. c.).

**Kaliumplatincyannürchlorwasserstoff**  $[\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 + 3\text{H}_2\text{O}]_3\text{HCl}$ . Wird die Lsg. von Kaliumplatincyannür in konz., kaum warmem Zustande mit konz. reiner  $\text{HCl}$  schwach angesäuert, so scheiden sich nach einiger Zeit aus der fast farblosen Lsg. ausserordentlich fein verfilzte Nadeln von herrlichem, rothem Kupferglanz aus, dem entsprechenden Chloradditionsprodukte ausserordentlich ähnlich (Wilm l. c.).

**Kaliumplatincyannürbromid**  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot \text{Br}_2 = \text{Pt}(\text{CN})_4 + 2\text{KBr}$  entsteht durch Einwirkung von  $\text{Br}$  auf die entsprechende  $\text{J}$ -Verbindung; tafelförmige, gelbe, wahrscheinlich monokline (Topsoë) Kryst., welche sich bei 200° unter Bildung von  $\text{Br}$ -Dämpfen zersetzen. Kryst. auch mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in kleinen, gelben, rhombischen Kryst. mit Fluoreszenzerscheinungen (Holst l. c.).

$5\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 + \text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot \text{Br}_2 = [\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4]_6\text{Br}_2$  wird erhalten wie die analoge  $\text{Cl}$ -Verbindung und ist derselben im Aussehen und Eigenschaften ähnlich; die Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  ist farblos, mit einem Stich ins Gelbe.

**Kaliumplatincyannürjodid**  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot \text{J}_2 = \text{Pt}(\text{CN})_4 + 2\text{KJ}$  entsteht durch direkte Addition von  $\text{J}_2$  zu Kaliumplatincyannür (vergl. Wilm, B. 1886. 960); grosse, dunkelbraune, wahrscheinlich monokline, ziemlich beständige Kryst.; wird deren Lsg. eingedampft, so verflüchtigt sich das  $\text{J}$  wieder (Blomstrand l. c.). Durch Einwirkung von  $\text{Cl}$  oder  $\text{Br}$  entstehen die analogen  $\text{Cl}$ - oder  $\text{Br}$ -Verbindungen. Eine intermediäre Verbindung von der Formel  $[\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4]_6\text{J}_2$  ist nicht darstellbar.

**Kaliumplatincyannürcyanid**  $3\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 + \text{KPt}(\text{CN})_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  (Wilm, B. 1888. 1434) [vielleicht  $7\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 + \text{Pt}(\text{CN})_4$ ] bildet sich durch Einwirkung von  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder des galvanischen Stroms auf eine Lsg. von Kaliumplatincyannür; feine, haar- oder moosähnlich in einander verfilzte Kryst., welche abgesaugt, erst mit  $\text{H}_2\text{O}$  und dann mit Alk. gewaschen werden, oder dichte Gruppen resp. kryst. Krusten von braunen, glänzenden Nadeln. Gleicht in seinen Eigenschaften der Verbindung  $[\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4]_6\text{Cl}_2$ .

<sup>1)</sup> Früher ist der Chlorgehalt dieser Verbindung übersehen und man schrieb  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ .

**Natriumplatincyanür**  $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ ; MG. 398,1; 100 Thle. enthalten 48,81 Pt, 11,55 Na; 12,03 C, 14,08 N und 13,53  $\text{H}_2\text{O}$ ; wird durch Zersetzung des Cu-Salzes mit überschüssigem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder des Ba-Salzes mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  erhalten; grosse, lebhaft glänzende, monokline (Grailich, Kryst.-opt. Untersuchungen, Wien 1858) Kryst., in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. lösl. (Schafarik, A. W. 17. 57; Quadrat, A. 70. 300).

**Kaliumnatriumplatincyanür**  $\text{KNaPt}(\text{CN})_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Zerlegung des Cu-Salzes mit einer Lsg. von  $\text{KNaCO}_3$  (Martius l. c.). Vergl. auch Wilm (l. c.); prächtig orangefarbige Nadeln mit stahlblauem Reflex, monoklin (Grailich l. c.), ausserordentlich beständig. Das Krystallwasser entweicht bei  $220^\circ$ ; das getrocknete Salz ist ausserordentlich hygroskopisch (Wilm l. c.).

**Lithiumkaliumplatincyanür**  $\text{LiKPt}(\text{CN})_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  kryst. zwei- und eingliedrig (Schabus, A. W. 1850. 569); Weselsky (l. c.) beschreibt  $\text{Li}_2\text{Pt}(\text{CN})_5 + 3\text{H}_2\text{O}$  (?).

**Rubidiumplatincyanür**, grünlichgelbe, schwach fluorescirende, monokline Prismen (Ditscheiner, A. W. 50. 373).

**Ammoniumplatincyanür**  $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{CN})_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Man sättigt Platincyanwasserstoffsäure mit  $\text{NH}_3$  oder vermischt die Lsg. von Kaliumplatincyanür mit Ammoniumsulfat (Quadrat l. c.). Schafarik (l. c.) empfiehlt, die Lsg. des Ba-Salzes durch  $\text{NH}_3$  und Ammoniumkarbonat zu zersetzen. Ueber andere Methoden der Darstellung vergl. Handwörterbuch, I. Aufl., 6. 579; Schwarzenbach (Vierteljahrsschr. f. pr. Pharm. 11. 26; J. 1862. 219). Das nach der Methode von Schafarik (l. c.) dargestellte Salz bildet citronengelbe, dünne Prismen mit prächtig blauem Farbenschiller, ist lösl. im gleichen Gewichte  $\text{H}_2\text{O}$ , leichter noch in absolutem Alk. Werden sehr konz. Lsgn. mit  $\text{NH}_3$  versetzt im Wasserbade verdampft, so bilden sich farblose, durchsichtige Nadeln mit lasurblauem Schiller, welche an der Luft schnell gelb werden. Nach anderen Angaben ist das normale Salz farblos, wird aber an der Luft durch Verlust von  $\text{NH}_3$  gelb. Das  $\text{H}_2\text{O}$  entweicht über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sowie bei  $150^\circ$ . Ueber  $300^\circ$  tritt Zersetzung ein.

**Ammoniumplatincyanürchlorid**  $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  wird durch Zersetzung des Ba-Salzes mit Ammoniumsulfat erhalten (Holst l. c.); fast farblose, schnell verwitternde, monokline Kryst. (Topsoë l. c.).

**Ammoniumplatincyanürbromid**  $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot \text{Br}_2$ , in ähnlicher Weise erhalten; gelbe, triklone Kryst. (Topsoë, Holst).

$(\text{NH}_4)_3\text{Pt}(\text{CN})_5$  wird durch Einwirkung von  $\text{HNO}_3$  auf  $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  erhalten (Weselsky l. c.).

**Calciumplatincyanür**  $\text{CaPt}(\text{CN})_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ , wie Ba-Salz darstellbar (Quadrat l. c.; Schafarik l. c.), kryst. rhombisch und besitzt ausserordentlichen Glanz und Reichthum der Farbe; stark diamagnetisch (Grailich l. c.), wird bei  $100^\circ$  rothbraun, dann blau (unter Verlust von 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  rosenroth, Schafarik), bei  $180^\circ$  gelb. Ueber Doppelverbindungen mit  $\text{CaCl}_2$ , mit Kaliumplatincyanür (monoklin) und mit Ammoniumplatincyanür (tetragonal) vergl. Quadrat (l. c.), Martius (l. c.), Grailich (l. c.).

**Strontiumplatincyanür**  $\text{SrPt}(\text{CN})_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  (Schafarik l. c.) wird wie das Ba-Salz dargestellt; milchfarbige Tafeln oder farblose bis gelbe

liche, prismatische, rhombische Kryst. (Grailich l. c.), welche in der Richtung der Axen violett schimmern. Färbt sich über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 24 Stunden prachtvoll purpurviolett mit goldgrünem, metallischem Oberflächenschimmer, erlangt jedoch an der Luft durch Aufnahme von  $\text{H}_2\text{O}$  die frühere Farbe wieder. Wird bei  $100^\circ$  trübe, tief orangefarbig, bei  $150^\circ$  weiss und  $\text{H}_2\text{O}$ -frei.

**Strontiumkaliumplatincyannür**  $\text{SrK}_2\text{Pt}_2(\text{CN})_8 + 4\text{H}_2\text{O}$ , gelb mit blauem Flächenschimmer (Martius l. c.), kryst. monoklin (Grailich l. c.).

**Strontiumplatincyannürbromid**  $\text{SrPt}(\text{CN})_4\text{Br}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  (Holst l. c.), grosse, tafelförmige Kryst., verliert das  $\text{H}_2\text{O}$  an der Luft.

Ueber  $10\text{SrPt}(\text{CN})_4 + \text{SrPt}(\text{CN})_4\text{Br}_2$  siehe Holst (B. 1875. 124).

**Baryumplatincyannür**  $\text{BaPt}(\text{CN})_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ . MG. 506,96; 100 Thle. enthalten 48,81 Pt, 11,55 Na, 12,03 C, 14,08 N und 13,53  $\text{H}_2\text{O}$ . Man zersetzt das Cu-Salz mittelst Baryumhydroxyd (Quadrat, A. 63. 164; 70. 300) oder sättigt Wasserstoffplatincyannür mit  $\text{BaCO}_3$  (Schafarik l. c.). Weselsky (J. pr. 103. 506) leitet in ein inniges Gemisch von 2 Thln.  $\text{PtCl}_2$  oder Wasserstoffplatinchlorid und 3 Thln.  $\text{BaCO}_3$  mit 10 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  nahe bei der Siedehitze so lange  $\text{HCN}$  ein, als noch  $\text{CO}_2$  entweicht. Aus der heiss filtr. Lsg. kryst. das Salz heraus und wird durch Umkryst. gereinigt. Tief citronengelbe, durchsichtige Kryst., welche auf den Prismenflächen violettblau schillern, in der Axenrichtung mit gelbgrüner Farbe durchsichtig sind. Verliert über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die Hälfte des  $\text{H}_2\text{O}$ , färbt sich bei  $140$  bis  $150^\circ$  orange, mit einem Stich ins Braune, dann grün und zuletzt weiss. Das nach der Methode von Quadrat dargestellte Salz soll die Formel  $\text{Pt}_5\text{Ba}_6(\text{CN})_{22} + 22\text{H}_2\text{O}$  besitzen; es kryst. nach Schabus (A. W. 1850. 569) monoklin; die Kryst. sind, in der Hauptaxe betrachtet, zeisiggrün, senkrecht darauf schwefelgelb, SG. 3,054, löst sich in 33 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $16^\circ$ , leichter in heissem. Doppelsalze mit Kalium- und Rubidiumplatincyannür, beide monoklin, sind von Grailich (l. c.) und Ditscheiner (A. W. 50. 373) dargestellt.

**Baryumplatincyannürchlorid**  $\text{BaPt}(\text{CN})_4\text{Cl}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  (Holst l. c.) bildet sich durch Einwirkung von Cl auf die Br-Verbindung; schwach grüne, gelbe Tafeln, optisch einaxig. negativ, isomorph mit der Br-Verbindung (Topsoë l. c.).

**Baryumplatincyannürbromid**  $\text{BaPt}(\text{CN})_4\text{Br}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  (Holst l. c.) entsteht durch direkte Vereinigung von Baryumplatincyannür mit  $\text{Br}_2$ ; gelbe, an der Luft unveränderliche, trikline Kryst. (Topsoë l. c.), in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. sehr lösl.

**Baryumplatincyannürjodid**. ebenso zu erhalten, ist sehr leicht zersetzbar und tief blau gefärbt.

**Berylliumplatincyannür** (Toscynsky, W. J. 1871. 276; Ch. C. 1871. 564) kryst. aus dem Gemische der Lsgn. von Kaliumplatincyannür und Berylliumsulfat. Unterhalb  $30^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$ -haltig und goldgelb, färbt sich bei  $30^\circ$  orange, in höherer T. roth und grün.

**Magnesiumplatincyannür**  $\text{MgPt}(\text{CN})_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ; MG. 448,24; 100 Thle. enthalten 43,34 Pt, 5,42 Mg, 10,68 C, 12,5 N und 28,05  $\text{H}_2\text{O}$ . Man verdampft die gemischten Lsgn. von Kaliumplatincyannür und Magnesiumsulfat zur Trockniss und behandelt den Rückstand mit Alk. oder sättigt



Wasserstoffplatincyanür mit  $\text{MgCO}_3$ . Kryst. aus heiss ges. Lsg. in blutrothen Kryst. des tetragonalen Systems mit prachtvollem Farbenspiel, aus der Lsg. in heissem, absolutem Alk. in zarten, weissen, atlasglänzenden Kryst., welche bei Luftzutritt gelb werden und später karminrothe, goldglänzende Krystallkrusten bilden; durch Verdunsten der alk. Lsg. endlich an der Luft oder über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in citronengelben Tafeln mit blauem Flächenschimmer. Letzteres Salz (welches die Erscheinung der Fluorescenz zeigt) enthält nur 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (Weselsky; 5 Mol., Werther, J. pr. 76. 186) und wird bei 100 bis 150° unter Verlust von 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  weiss; es kryst. auch aus der wässerigen, heissges. Lsg. nicht über 45 bis 50°. Das rothe Salz wird bei 150° unter Verlust von 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  farblos und bei 200 bis 300° völlig  $\text{H}_2\text{O}$ -frei und orange gelb.

**Kaliummagnesiumplatincyanür**  $\text{K}_2\text{MgPt}_2(\text{CN})_8 + 7\text{H}_2\text{O}$  (Richard und Bertrand, Bl. [2] 34. 630; Hadow, Soc. 13. 106; Grailich l. c.), im reflektirten Licht stahlblauglänzende (farblose, Richard und Bertrand) Kryst., welche bei 100° 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  verlieren und durch Umkryst. in die einzelnen Salze zerfallen.

**Ammoniummagnesiumplatincyanür**  $(\text{NH}_4)_2\text{MgPt}_2(\text{CN})_8 + 6\text{H}_2\text{O}$  (Ditscheiner l. c.), kirschrothe, fluorescirende Kryst. des rhombischen Systems.

**Magnesiumplatincyanid**  $\text{MgPt}(\text{CN})_5 + 7\text{H}_2\text{O}$  wird durch Einwirkung von  $\text{HNO}_3$  auf Magnesiumplatincyanür erhalten (Weselsky l. c.).

**Berylliummagnesiumplatincyanür**  $\text{BeMgPt}_2(\text{CN})_{12} + 6\text{H}_2\text{O}$  (Toscynsky l. c.), farblose Kryst.

**Zinkplatincyanür**, unlösl., nicht näher untersucht.

**Zinkplatincyanürammoniak**  $\text{ZnPt}(\text{CN})_4 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  entsteht aus Kaliumplatincyanür mit ammoniakalischer Lsg. von  $\text{ZnCl}_2$  (Knop und Schnederman l. c.); farblose, verwitternde Kryst.

**Zinkplatincyanürchlorid**  $\text{ZnPt}(\text{CN})_4\text{Cl}_2$ , durch direkte Addition von Cl zu Zinkplatincyanür oder durch Zersetzung des Ba-Salzes mit  $\text{ZnSO}_4$  erhalten, kryst. in Würfeln.

**Zinkplatincyanürbromid**  $\text{ZnPt}(\text{CN})_4\text{Br}_2$ , schön gelb oder rothgelb (Blomstrand, J. pr. [2] 3. 207). Nach Holst (l. c.) kryst. es mit 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  und ist in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl.

**Cadmiumplatincyanür**  $\text{CdPt}(\text{CN})_4$ , kryst. Niederschlag, gelblichweiss, mit blauem Flächenschimmer, färbt sich in der Wärme erst weiss und verglimmt alsdann. Durch Auflösen in  $\text{NH}_3$  erhält man:

**Cadmiumplatosamincyanid**  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2 + \text{Cd}(\text{CN})_2 + \text{H}_2\text{O}$  in schönen, grossen Nadeln (Martius l. c.).

**Cadmiumplatincyanürbromid**  $\text{CdPt}(\text{CN})_4\text{Br}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  (Holst l. c.), braungelbe Würfel, welche leicht nach den Würfelflächen spalten und verwittern.

**Bleiplatincyanür**  $\text{PbPt}(\text{CN})_4$  (Martius l. c.), gelblichweiss mit bläulichem Flächenschimmer, wird an der Luft erw., gelblich, dann weiss.

**Bleiplatincyanürbromid**  $\text{PbPt}(\text{CN})_4\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (Topsoë l. c.; Naumann, J. pr. 37. 465) wird durch Neutralisation des Wasserstoffplatincyanürbromids mit  $\text{PbCO}_3$  erhalten; rothe, monokline Prismen.

**Bleiplatincyanid**  $\text{PbPt}(\text{CN})_5 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  erhielt Martius (l. c.) durch Oxydation von  $\text{PbPt}(\text{CN})_4$  mit  $\text{HNO}_3$ ; prächtig mennigrothe (im reflek-

tirten Lichte tief lasurblaue) Kryst., welche bei 40° unter Verlust von etwas H<sub>2</sub>O zinnberroth, bei 50 bis 60° tief kirschroth, bei 200° unter Verlust des sämmtlichen H<sub>2</sub>O fast weiss werden.

**Thalliumplatincyanür**  $\text{Ti}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  durch Wechselzersetzung zwischen Baryumplatincyanür und  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$ , oder durch Sättigung von Wasserstoffplatincyanür mit  $\text{Ti}_2\text{CO}_3$  erhalten; farblose Kryst.

**Thalliumplatincyanürthalliumkarbonat**  $\text{Ti}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 + \text{Ti}_2\text{CO}_3$  aus Wasserstoffplatincyanür und überschüssigem  $\text{Ti}_2\text{CO}_3$  erhalten; prachtvoll karmoisinrothe Prismen mit intensiv grünem Metallglanzschimmer, in heissem H<sub>2</sub>O schwer, in kaltem H<sub>2</sub>O unlösl. Die Lsg. in H<sub>2</sub>O ist farblos und scheidet beim Erkalten das Salz nicht wieder aus; dasselbe lässt sich jedoch aus einer verd. Lsg. von  $\text{Ti}_2\text{CO}_3$  ohne Veränderung umkryst. (Friswell, Soc. [2] 9. 461; A. 159. 383; Friswell und Greenaway, Ch. N. 35. 272).

**Kupferplatincyanür**  $\text{CuPt}(\text{CN})_4$ , voluminöser, blauer (grüner bis bläulich-grüner) (Wilm, B. 1886. 950) Niederschlag, welcher sich langsam absetzt und schwer auszuwaschen ist, gibt mit Alkalien  $\text{CuO}$ , mit H<sub>2</sub>S  $\text{CuS}$  [und  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ ] (Quadrat l. c.). Aus der Lsg. in  $\text{NH}_3$  kryst. verschiedene Verbindungen mit  $\text{NH}_3$  (Handwörterbuch l. Aufl. l. c.).

**Silberplatincyanür**  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ , flockiger, weisser, am Lichte sich nicht schwächender Niederschlag (Quadrat l. c.).

**Silberplatincyanürammoniak**  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 + 2\text{NH}_3$  erhält man nach Knop und Schnedermann (l. c.), wenn die Lsg. von Kaliumplatincyanür mit einer ammoniakalischen Lsg. von  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  vermischt wird; farblose oder gelbliche Schuppen.

**Mercuroplatincyanür**  $\text{Hg}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ , durch Vermischen der Lsg. von Kaliumplatincyanür mit  $\text{HgNO}_3$  erhalten; ist letzteres im Ueberschuss, so fällt schön blaues  $5\text{Hg}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 + 2\text{HgNO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ . Durch Waschen mit heissem H<sub>2</sub>O wird die letztere Verbindung zerlegt und wieder weiss (Rammelsberg, P. A. 73. 116). Mit  $\text{HgCl}_2$  gibt Kaliumplatincyanür einen weissen, in  $\text{HCl}$  lösl., in H<sub>2</sub>O und  $\text{HNO}_3$  unlösl. Niederschlag.

**Yttriumplatincyanür**  $\text{Y}_2\text{Pt}_3(\text{CN})_{12} + 21\text{H}_2\text{O}$ , rhombisch, isomorph dem Er-Salz, SG. 2,376 (Topsoë l. c.; Cleve, B. 1873. 1467 [Corr.]).

**Lanthanplatincyanür**  $\text{La}_2\text{Pt}_3(\text{CN})_{12} + 18\text{H}_2\text{O}$ , isomorph dem Ce- und Di-Salz, monoklin, verliert über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  9 Mol. H<sub>2</sub>O (13 Cleve, Bl. [2] 21. 198; C. r. 91. 381), im Vakuum 15 Mol. (Czudnowitz, J. pr. 80. 16; Topsoë l. c.) und bei 100 bis 110° 14 Mol. (Cleve l. c.). SG. 2,626.

**Cerplatincyanür**  $\text{Ce}_2\text{Pt}_3(\text{CN})_{12} + 18\text{H}_2\text{O}$  aus Baryumplatincyanür und Cersulfat erhalten, dem vorigen isomorph und ähnlich, schön gelb, stark fluorescirend mit lasurblauem Flächen- und zeisiggrünem Axenschimmer, SG. 2,657 (Czudnowitz l. c.; Topsoë l. c.; Jolin, Bl. [2] 21. 535).

**Didymplatincyanür**  $\text{Di}_2\text{Pt}_3(\text{CN})_{12} + 18\text{H}_2\text{O}$ , schmutziggelb, mit bläulichem Reflex, färbt sich an der Luft roth und verliert allmählich, indem es gelb oder weiss wird, 14 Mol. H<sub>2</sub>O. SG. 2,679, sonst

dem Ce- und La-Salz ähnlich und isomorph (Topsoë l. c.; Cleve l. c.).

**Erbiumplatincyanür**  $\text{Er}_2\text{Pt}_3(\text{CN})_{12} + 21\text{H}_2\text{O}$ , rhombisch, isomorph dem Y-Salz, dunkelroth mit lebhaft grünem Glanz, SG. 2,62 (Topsoë l. c.; Cleve, C. r. 91. 381).

**Aluminiumplatincyanür**  $\text{Al}_2\text{Pt}_3(\text{CN})_{12}$  (Quadrat l. c.) durch Wechselsersetzung des Kaliumplatincyanürs mit Aluminiumsulfat erhalten; gelbe, sternförmig gruppirte, sehr zerfliessliche Kryst., welche sich bei  $100^\circ$  rothbraun färben und höher erh. wie Zunder verbrennen.

**Aluminiumplatincyanürbromid**  $\text{Al}_2\text{Pt}_3(\text{CN})_{12} \cdot \text{Br}_2 + 22\text{H}_2\text{O}$  (Holst l. c.), durch Wechselsersetzung des Ba-Salzes mit Aluminiumsulfat erhalten; rhombische, zerfliessliche Tafeln.

**Manganplatincyanür** nicht näher untersuchter Niederschlag.

**Manganplatincyanürchlorid**  $\text{MnPt}(\text{CN})_4 \cdot \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (Holst l. c.), kryst., weisses Pulver, sehr lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk.

**Manganplatincyanürbromid**  $\text{MnPt}(\text{CN})_4 \cdot \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  kryst. mit 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  regulär, spaltbar nach den Würfelflächen.

**Ferroplatincyanür**, bläulichweisser Niederschlag.

**Ferriplatincyanid**, fleischfarbiger Niederschlag, welcher sich an der Luft theilweise grün färbt (Quadrat l. c.).

**Kobaltplatincyanür**, nicht näher untersuchter Niederschlag.

**Kobaltplatincyanürbromid**  $\text{CoPt}(\text{CN})_4 \cdot \text{Br}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  (?) (Holst l. c.). kleine, röthliche, wösl. Würfel.

**Nickelplatincyanür**, nicht näher untersuchter Niederschlag.

**Nickelplatincyanürammoniak**  $\text{NiPt}(\text{CN})_4 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  stellte Knop und Schnedermann (l. c.) dar durch Fällung des Kaliumplatincyanürs mit einer zur Ausfällung nicht hinreichenden Menge von in  $\text{NH}_3$  gelöstem Nickelhydroxyd; violette, nadelförmige Kryst.

**Platinsulfocyanür**  $\text{Pt}(\text{CN})_2\text{S}_2$  ist nicht mit Sicherheit bekannt, wohl aber einige Doppelverbindungen desselben.

**Wasserstoffplatinsulfocyanür**  $2\text{HCNS} + \text{Pt}(\text{CNS})_2$  wird erhalten, wenn die Ba-Verbindung durch die äquivalente Menge von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zersetzt wird. Die Lsg. zersetzt sich während des Eindampfens, selbst im Vakuum.

**Kaliumplatinsulfocyanür**, im luftleeren Raum getrocknet,  $2\text{KCNS} + \text{Pt}(\text{CNS})_2$  kryst. aus der Lsg. von  $\text{PtCl}_2$  oder besser Kaliumplatinchlorür in einer warmen Lsg. von  $\text{KCNS}$  beim Erkalten langsam und wird durch Umkryst. aus starkem Alk. und dann aus  $\text{H}_2\text{O}$  gereinigt. Sternförmig gruppirte, sechseitige Säulen, welche sich bei  $15,5^\circ$  in 2,5 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen, leichter in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  und warmem Alk. lösl. Die Lsg. gibt mit  $\text{AgNO}_3$  einen blassgelben, mit Cu-Salzen einen dunkelbraunrothen, und mit basischem Bleiacetat einen gelben Niederschlag, wird nicht gefällt durch Quecksilberoxydulnitrat, Bleinitrat oder Eisenoxydulsulfat.

**Silberplatinsulfocyanür**  $2\text{AgCNS} + \text{Pt}(\text{CNS})_2$  wird aus der Lsg. des vorigen Salzes durch  $\text{AgNO}_3$  gefällt; blassgelb.

**Platinsulfocyanid**  $\text{Pt}(\text{CNS})_4$  ist nicht im freien Zustande bekannt, wohl aber in Verbindung mit andern Sulfocyaniden. Die Doppelsalze sind sämmtlich blassgelb bis tiefroth, sehr leicht entzündlich

und verbreiten, wenn gelinde erh., einen eigenthümlichen Geruch. Der S in diesen Verbindungen wird bei Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$  mit grosser Leichtigkeit zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oxydirt. Ueber die Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf die Doppelsalze siehe Platinbasen (Buckton, Soc. Qu. J. 7. 22; J. pr. 64. 65).

**Wasserstoffplatinsulfocyanid**  $2\text{HCNS} + \text{Pt}(\text{CNS})_4$  wird erhalten, wenn die heisse, konz. Lsg. von Bleisulfocyanid durch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zersetzt wird. Die Lsg. zersetzt sich während des Eindampfens.

**Kaliumplatinsulfocyanid**  $2\text{KCNS} + \text{Pt}(\text{CNS})_4$ . Die Lsg. von 5 Thln. reinem, geschmolzenem KCNS wird mit 4 Thln. trockenem  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  bei einer unter dem Sied. liegenden T. erwärmt. Aus der heiss filtr. und erkalteten Lsg. kryst. das Salz heraus, welches durch Umkryst. aus Alk. gereinigt wird; schön karmoisinrothe, parallel einer Fläche abgeplattete Octaëder. SG. bei  $19^\circ$  2,37, bei  $18^\circ$  2,342 (Clarke, Am. [3] 14. 281), lösl. in 12 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $15^\circ$ , viel leichter in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  und heissem Alk.; verbrennt gelinde erw., mit blauer Flamme. Die Lsg. röthet nicht Eisenoxysalze; das Gemisch der Lsgn. zersetzt sich jedoch beim Kochen.  $\text{H}_2\text{S}$  fällt  $\text{PtS}_2$ .

**Kaliumplatinsulfocyanid**  $2\text{KCNS} + \text{Pt}(\text{CNS})_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  erhielt Wyrubow (A. ch. [5] 10. 109) bei Anwendung einer 10%igen Schwefelcyankalium-Lsg.; hellrothe, schnell verwitternde, monokline Kryst.

**Natriumplatinsulfocyanid** durch Zersetzung der Pb-Verbindung mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  darstellbar; granatrothe Tafeln.

**Ammoniumplatinsulfocyanid**  $2\text{NH}_4\text{CNS} + \text{Pt}(\text{CNS})_4$  wird durch Doppelzersetzung der Lsgn. von Kaliumplatinsulfocyanid und Ammoniumsulfat oder nach Skey (Ch. N. 30. 25) durch freiwilliges Verdampfen der gemischten Lsgn. von Ammoniumplatinchlorid und Rhodanammonium erhalten; durch Umkryst. aus heissem Alk. und dann aus  $\text{H}_2\text{O}$  wird es gereinigt. Karmoisinrothe, hexagonale (reguläre? siehe K-Salz) Tafeln. Die Lsg. zersetzt sich in der Siedehitze.

**Strontiumplatinsulfocyanid**  $\text{Sr}(\text{CNS})_2 + \text{Pt}(\text{CNS})_4$ , dunkelrothe, tafelfartige, unsymmetrische, monokline Kryst. (Grailich, Kryst.-opt. Untersuchungen S. 124).

**Baryumplatinsulfocyanid**  $\text{Ba}(\text{CNS})_2 + \text{Pt}(\text{CNS})_4$  durch Auflösen von 9 Thln. des K-Salzes in einer wässerigen Lsg. von 4 Thln.  $\text{BaCl}_2$ , Verdampfen der Lsg. und Ausziehen des Rückstandes mit heissem Alk., tiefrothe, rhombische (Grailich l. c.) Säulen oder Platten.

**Bleiplatinsulfocyanid**  $\text{Pb}(\text{CNS})_2 + \text{Pt}(\text{CNS})_4$  wird aus konz. Lsgn. von neutralem Bleiacetat durch Kaliumplatinsulfocyanid gefällt; schön goldgelbe, hexagonale Blättchen, welche in Alk., weniger in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. sind und durch heisses  $\text{H}_2\text{O}$  leicht zersetzt werden unter Bildung von  $\text{PbSO}_4$  und HCNS.

**Bleiplatinoxysulfocyanid**  $\text{Pb}(\text{CNS})_2 + \text{Pt}(\text{CNS})_4 + \text{PbO}$  durch basisches Bleiacetat gefällt; prachtvoll rother Niederschlag, leicht in Essigsäure und  $\text{HNO}_3$  lösl.

**Kupferplatinsulfocyanid**, in der Kälte ziegelrother, nach dem Kochen der Flüss. schwarzer Niederschlag; in  $\text{NH}_3$  mit grüner Farbe lösl.

**Silberplatinsulfocyanid**  $2\text{AgCNS} + \text{Pt}(\text{CNS})_4$  fällt aus der Lsg. des K-Doppelsalzes durch  $\text{AgNO}_3$ ; schwer, käsig, tief orangeroth, schrumpft,

in  $\text{H}_2\text{O}$  gekocht, zu einer zähen, klebrigen Masse zusammen, welche in der Kälte wieder erhärtet. In gelinder Hitze bläht sich das trockene Salz auf und verbrennt unter Luftzutritt mit blauer Flamme; löst sich, frisch gefällt, in kaltem  $\text{NH}_3$ , die Lsg. zersetzt sich in der Wärme. Mit 2 Mol.  $\text{K}(\text{CN})\text{S}$  bildet es eine kryst. Doppelverbindung, welche durch viel  $\text{H}_2\text{O}$  in Schwefelcyansilber und sich lösendes Kaliumplatinsulfocyanid zersetzt wird.

**Mercurioplatinsulfocyanid**  $2\text{HgCNS} + \text{Pt}(\text{CNS})_4$ , käsiger, orange-farbiger Niederschlag, welcher in der Siedehitze gelb wird; schwillt bei 140 bis 150° zu einer eigenthümlichen, metallischen, baumartig verzweigten Masse unter Entwicklung eines selbstentzündlichen Gases an, verbrennt bei höherer T. unter Ausstossung von Hg-Dämpfen wie Zunder und hinterlässt metallisches Pt.

**Ferroplatinsulfocyanid**  $\text{FeCNS}_2 + \text{Pt}(\text{CNS})_4$  ist ein schwarzer, mikrokryst. Niederschlag, in verd. Säuren unlösl.

**Ferriplatinsulfocyanid** fällt erst in der Siedehitze aus.

**Platinselenocyanat**  $\text{Pt}(\text{CNSe})_4 + 2\text{KCNSe}$  bildet sich, wenn eine alkoholische Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid mit einer solchen von Selencyankalium vermischt wird; schuppenförmige oder sechsseitige Tafeln, welche im reflektirten Lichte schwarz, im durchgehenden roth erscheinen. SG. bei 10,2° 3,377 (Clarke und Dudley, B. 1878. 1325).

## Platin und Silicium.

**Platinsilicium.** Pt und Si vereinigen sich in wechselnden Verhältnissen; es sind beschrieben die Verbindungen:  $\text{PtSi}_{12}$ ,  $\text{Pt}_4\text{Si}_3$ ,  $\text{Pt}_2\text{Si}$  und  $\text{Pt}_4\text{Si}_2$ . Diese sind schmelzbar, sehr spröde und leicht zerreiblich (Winkler, J. pr. 91. 203; Guyard, Bl. [2] 25. 510; Colson, C. r. 94. 26; vergl. auch Boussingault, C. r. 82. 591; Schützenberger und Colson, C. r. 94. 1710).

## Platin und Zinn.

**Platinoxydulzinnoxydulstannat**  $\text{Pt}_3\text{Sn}_6\text{O}_{12}$  entsteht nach Schneider (P. A. 136. 105), wenn Platinchloridlsg. (0,01 g Pt in 1 ccm) mit mässig konz. Lsg. von  $\text{SnCl}_2$  in  $\text{HCl}$  (auf 1 Mol. Pt ca. 3 Mol.  $\text{SnCl}_2$ ) versetzt wird. Die Flüss. wird bei Luftabschluss allmählich dunkler braun und gibt nach 12 Stunden auf Zusatz von  $\text{NH}_3$  einen braunen Niederschlag von obiger Zusammensetzung. Durch Behandlung mit  $\text{NaOH}$  erhält man einen schwarzen Körper von der wahrscheinlichen Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{Pt}_3\text{Sn}_6\text{O}_{12}$ , Platinoxydulnatriumstannat. Ueber Platinzinnverbindungen vergl. auch Legirungen.

## Platin und Natrium.

**Natriumplatinat** entsteht, wenn man 15 g eines Gemisches gleicher Theile NaOH und NaCl zwei Stunden lang im Platintiegel bis zum S. des Cu erh.; bessere Ausbeute gibt ein Zusatz von Platinschwamm. Die Zusammensetzung der Verbindung ist nach Umständen verschieden (G. Rousseau, C. r. 109. 144).

$\text{Na}_2\text{O}(\text{PtO}_2)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich aus dem Gemische der Lsgn. von Wasserstoffplatinchlorid und Natriumcarbonat nach mehrtägigem Stehen, besonders in der Wärme aus; lösl. in verd. Säuren, selbst in Essigsäure.

## Platin und Baryum.

**Baryumplatinat** entsteht, wenn man in einem Platintiegel ein Gemenge von gleichen Theilen  $\text{BaCl}_2$  oder  $\text{BaBr}_2$  und Barythydrat auf  $1100^\circ$  erh. Bessere Kryst. werden in folgender Weise erhalten: Man bringt in einen Platintiegel 10 g Aetzbaryt und soviel  $\text{H}_2\text{O}$ , dass ein Brei entsteht. Hierzu setzt man 1 g Wasserstoffplatinchlorid, entwässert das Gemisch vorsichtig, setzt  $\text{BaCl}_2$  oder  $\text{BaBr}_2$  hinzu und erh. bis zum S. des Cu. Je nach der Menge des Aetzbaryts erhält man verschieden zusammengesetzte Präparate; bei 50 bis 60% entsteht nach zwei- bis dreistündigem Glühen kryst.  $2\text{PtO}_3 \cdot 3\text{BaO}$ ; die Kryst. sind unlösl. in verd. Essigsäure, lösl. in HCl (G. Rousseau l. c.). Eine Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid gibt mit überschüssigem Aetzbaryt im Sonnenlichte gelbes  $\text{PtBaO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  (Topsoë l. c.); nach Johannsen (A. 155. 204)  $3\text{PtBaO}_3 + \text{BaCl}_2 + \text{PtCl}_2\text{O} + 11\text{H}_2\text{O}$ . Ist Wasserstoffplatinchlorid im Ueberschuss, so entsteht ein dunkler Niederschlag  $4\text{PtBaO}_3 + \text{PtBaCl}_6 + 13\text{H}_2\text{O}$ .

## Platin und Calcium.

Kalkwasser gibt mit  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  im Sonnenlicht fast weisses  $\text{PtCaO}_3 + \text{PtCl}_2\text{O} + \text{CaO} + 7\text{H}_2\text{O}$  (Herschel's Salz).

## Platin und Bor.

**Platinbor**  $\text{Pt}_2\text{B}_3$ . Man schmilzt Pt und amorphes B unter einer Decke von Borax zusammen; es bilden sich kleine Kugeln einer Verbindung von B mit Pt, welche nach nochmaligem Zusatze von B und Borax in einem Kohlentiegel im starken Koaksfeuer zu einer einzigen wohlgeflossenen Masse zusammengeschmolzen werden. Sehr spröde, von der Farbe des Pt und blätterig-kryst. Bruch; in einer Vertiefung waren deutlich ausgebildete Würfel erkennbar. SG. 17,32 (Descotils, A. ch. 67. 88; Deville und Wöhler, J. 1856. 279; Martius, A. 109. 79).

## Platin und Molybdän.

**Natriumplatinmolybdat**  $10\text{MoO}_3, \text{PtO}_2, 4\text{Na}_2\text{O} + 29\text{H}_2\text{O}$ , durch Kochen von Platinhydroxyd mit einer Lsg. von saurem Natrium-molybdat erhalten; bernsteingelbe, tafelartige Kryst.; lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Lsg. gibt Niederschläge mit den Salzen der schweren Metalle und Alkaloide. Das Ag-Salz ist blassgrünlich und kryst.; es liefert mit HCl Platinmolybdänsäure (Gibbs, B. 1877. 1384).

## Platin und Wolfram.

**Natriumplatinwolframat**  $10\text{WO}_3, \text{PtO}_2, 4\text{Na}_2\text{O} + 25\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Kochen von Platinhydroxyd mit einer Lsg. von saurem Natriumwolframat. Die grüne Lsg. wird durch Konzentration roth. Schöne, olivengrüne (oder honiggelbe, diamantglänzende) Kryst., lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Lsg. gibt mit den Salzen der schweren Metalloxyde und Alkaloide flockige oder undeutlich kryst. Niederschläge.

In gleicher Weise werden das K-Salz  $10\text{WO}_3, \text{PtO}_2, 4\text{K}_2\text{O} + 9\text{H}_2\text{O}$  und das  $\text{NH}_4$ -Salz  $10\text{WO}_3, \text{PtO}_2 + 4(\text{NH}_4)_2\text{O} + 12\text{H}_2\text{O}$  erhalten. Durch Einwirkung von HCl auf das Ag-Salz bildet sich Platinwolframsäure (Gibbs l. c.).

## Platinlegierungen.

Pt vereinigt sich mit fast allen anderen Metallen zu Legierungen. Einige derselben, welche konstante Zusammensetzung besitzen, sind als chemische Verbindungen aufzufassen. Ueber Platinarsen und Platinantimon siehe oben.

**Platinzinn**  $\text{Pt}_2\text{Sn}_3$  bildet sich, wenn Pt mit Sn zusammengeschmolzen und die erkaltete Masse mit HCl digerirt wird; schöne Kryst., Würfel oder Rhomboëder (Deville und Debray, A. ch. [3] 56. 385).

**$\text{PtSn}_4$**  bleibt zurück, wenn eine 2% Pt enthaltende Legierung von Pt und Sn mit verd. HCl behandelt wird. Glänzende Blättchen, welche man leicht von der nicht angegriffenen Masse loslösen kann, und welche sich in Berührung mit verd. HCl nach längerer Zeit, mit konz. sofort in schwarze, graphitartige Blättchen verwandeln. Letztere enthalten ausser Pt und Sn auch O und H, von letzterem um so weniger, je länger die Einwirkung der Säure gedauert hat; sie erhitzen sich mehr oder weniger in H und bringen Knallgas zur Explosion. Im luftleeren Raum erh., verlieren sie  $\text{H}_2\text{O}$  und verpuffen alsdann, ohne dass O entweicht (Debray, C. r. 104. 1470, 1577). Nach Schützenberger (C. r. 98. 985) enthält dieser Rückstand auch Cl und liefert, mit heissem, verd.  $\text{NH}_3$  behandelt,  $\text{Pt}_2\text{Sn}_3\text{O}_4\text{H}_2$ , welches, in trockenem O erh., sich in schwarzes  $\text{Pt}_2\text{Sn}_3\text{O}_3$  verwandelt, in trockenem H geglüht,  $\text{Pt}_2\text{Sn}_3$

hinterlässt; letzteres nimmt, im O-Strom geglüht, wieder 3 At. O auf und bildet  $\text{Pt}_2\text{Sn}_3\text{O}_3$ .

**$\text{Sn}_3\text{Pt}_1$**  erhielten Lévy und Bourgeois (C. r. 94. 1365), indem sie eine Verbindung von  $\text{SnO}_2$  und  $\text{PtO}_2$  (letztere wurde erhalten, als  $\text{SnO}_2$  mit 4 Thln.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  im Platintiegel bei Weissgluth zusammengesmolzen wurde) im H-Strom glühten und nachher mit HCl behandelten. Glänzende Lamellen mit schwarzem Reflex.

Mit **K** und **Na** legirt sich Pt bei höherer T. (V. Meyer, B. 1880. 392).

**Platinzink**  $\text{Pt}_2\text{Zn}_3$  bleibt ungelöst, wenn eine Legirung des Pt mit überschüssigem Zn mit HCl behandelt wird (Frémy, A. ch. [3] 31. 478; vergl. auch Debray, C. r. 104. 1577).

**Platinblei**  $\text{PtPb}$  bildet sich, wenn Pt mit einem kleinen Ueberschusse von Pb unter einer Decke von Borax zusammengesmolzen und die erhaltene Legirung gepulvert und durch Essigsäure bei Luftzutritt vom Pb-Ueberschuss befreit wird. Stahlgraues Pulver, SG. 15,736, schmilzt leicht und erstarrt zu einer wismuthähnlichen, kryst., sehr spröden Metallmasse (Bauer, B. 1870. 836; 1871. 449).

Deville und Debray (A. ch. [3] 56. 385) beschreiben eine sehr harte, spröde, erst bei Ag-Schmelzhitze schmelzende Legirung, welche 78,3 Thle. Pt und 21,7 Thle. Pb enthält. Dieselben (C. r. 90. 1195) geben an, dass bei Behandlung einer Platinbleilegirung mit  $\text{HNO}_3$  eine Legirung mit 11% Pb zurückbleibt.

**Platinkupfer.**  $\frac{1}{26}$  Thl. Pt verleiht dem Cu eine rosenrothe Farbe und feinkörnigen Bruch; eine Legirung aus 16 Thln. Cu, 1 Thl. Pt und 1 Thl. Zn soll dem 16karätigen Golde ähnlich sein.

Behandelt man die Legirung des Pt mit Cu mit  $\text{HNO}_3$ , so bleibt ein schwärzlicher, explosiver Rückstand, welcher Cu, N und O enthält (Debray, C. r. 104. 1470).

**Platinsilber** ist schwerflüssig, wenig geschmeidig.

**Platinquecksilber** entsteht, wenn man Platinschwamm mit Hg bei mässiger Wärme zerreibt, oder Hg resp. Natriumamalgam in eine Lsg. von Wasserstoffplatinchlorid bringt. Platinblech legirt sich nur mit Hg, wenn es zuvor mit kochender  $\text{HNO}_3$  gereinigt und bis zur Weissglut erh. worden (Krouchkoll, J. de phys. [3] 3. 139; B. 1881; R. S. 162), oder mit  $\text{CrO}_3$  (Skey, Ch. N. 22. 282) behandelt worden ist. Nach Casanova (Am. 6. 540) soll sich auch Platinblech mit Hg leicht amalgamiren, wenn das Hg mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder HCl übergossen und das Pt zugleich mit einigen Stücken Zn hineingebracht wird.

Die Legirung mit 13,46% Pt ist weich und nimmt durch Reiben Glanz an, die mit 25,8% ist fest, dunkelgrau und nicht glänzend. Unter sehr starkem Druck lässt sich ein Amalgam mit ca. 30% Pt erhalten (Joule, Soc. [2] 1. 378).

**Platineisen.** Das natürliche Platinerz ist im Wesentlichen Platineisen. Deville und Debray (C. r. 89. 587) haben durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Pt, 10 Thln. Pyrit und 1 Thl. Borax während 8 bis 10 Stunden bei lebhafter Rothglut eine nichtmagnetische Legirung mit 11% Fe erhalten.

Eine Legirung mit 16,87% Fe hat das SG. 15,7 und ist stark magnetisch. Grössere Mengen Fe geben zwar magnetische, aber nicht polare Legirungen (Daubrée, C. r. 80. 526).



Eine Legierung von gleichen Theilen Pt und Stahl, welche schöne, dauerhafte Politur annimmt, wird für die Anfertigung von Metallspiegeln empfohlen (Mon. scient. 1868. 431).

**Platinnickel** ist schmelzbar, blassgelb, magnetisch und sehr politurfähig (Deville und Debray. A. ch. 1859. 611).

Eine Legierung von 120 Thln. Messing, 60 Thln. Nickel und 5 bis 10 Thln. Pt wird als unoxydirbar empfohlen (Hélouis, B. 1873. 42).

**Platingold** ist von Dodé (B. 1873. 1273) zur Herstellung von Pt-Spiegeln empfohlen.

Philipp.

## Ruthenium.

Ru; AG. 103,5.

Geschichtliches. Nachdem Osann bereits 1828 auf die Existenz noch anderer Metalle in den Platinerzen hingewiesen hatte, wurde Ru 1845 von Claus entdeckt (J. pr. 34. 137, 420; 39. 88; A. 56. 257; 59. 234; Ch. C. 1859. 961; 1860. 674; 1862. 121, 129; P. A. 13. 435).

Vorkommen. Findet sich in den Platinerzen, im Osmiumiridium (siehe die Zusammensetzung beim Os), sowie als Schwefelruthenium im Laurit (Borneo, Oregon), der nach Wöhler  $(\text{Ru.Os})_2\text{S}_3$  zu sein scheint (A. 151. 374; J. pr. 98. 226; v. Waltershausen, A. 139. 116).

Darstellung. 1. 1 Thl. Pt-Rückstände werden mit 2 Thln.  $\text{KNO}_3$  im hessischen Tiegel bei starker Weissglut geschmolzen. Die Schmelze wird mit  $\text{H}_2\text{O}$  ausgelaugt und aus der orangegelben Lsg. durch  $\text{HNO}_3$  sammetschwarzes Rutheniumoxydkalium, das aber noch viel Kieselsäure enthält, gefällt. Der Niederschlag wird in  $\text{HCl}$  gelöst, die Lsg. zur Trockne eingedampft und in  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. Durch Zusatz von  $\text{KCl}$  wird reines Kaliumrutheniumchlorid erhalten (Claus, Petersb. akad. Bull. 3. 353; P. A. 65. 200; J. pr. 42. 364). — 2. Man erh. ein Gemenge von Osmiumiridium und verknistertem  $\text{NaCl}$  zum schwachen Glühen in einem langsamen, ungetrockneten  $\text{Cl}$ -Strom (Claus, N. Petersb. akad. Bull. 4. 467; Schneider, A. Suppl. 5. 267; Wöhler, P. A. 31. 161), zieht das aufgeschlossene Osmiumiridium mit kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  aus, versetzt die konz. braunrothe Lsg. mit einigen Tropfen  $\text{NH}_3$  und erw. Es scheidet sich schwarzbraunes Rutheniumsesequihydroxyd  $\text{Ru}_2(\text{OH})_6$  und Osmiumhydroxyd  $\text{Os}(\text{OH})_2$  aus, welches mit  $\text{HNO}_3$  dest. wird, bis alles Os als Ueberosmiumsäure übergegangen. Der Rückstand wird zur Trockne eingedampft, im Silbertiegel mit  $\text{KOH}$  geschmolzen und die Schmelze in  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. Die Lsg. wird mit  $\text{HNO}_3$  neutralisirt, wobei sich  $\text{Ru}_2(\text{OH})_6$  abscheidet, das schliesslich durch Erhitzen im  $\text{H}$ -Strom zu Metall reduziert wird (Claus, A. 59. 234; N. Petersb. akad. Bull. 2. 166). — 3. Man schmilzt 90 g gepulvertes Osmiumiridium mit 180 g  $\text{KNO}_3$  und 90 g  $\text{KOH}$  längere

Zeit bei starker Rothglut, behandelt die Schmelze mit  $H_2O$  und erhält nach dem Absitzen eine tief orangefarbene Lsg. (Claus, Beitr. z. Chem. d. Platinmetalle 6 und 7; N. Petersb. akad. Bull. 4. 469, 475; Gibbs, Sill. Am. J. [2] 31. 68). Man neutralisirt weiter mit sehr verd.  $HNO_3$ , wobei sich sammtschwarzes  $Os(OH)_2$  und  $Ru_2(OH)_6$  abscheidet. Der Niederschlag wird abfiltr. und ausgewaschen. Zur Entfernung des Os kocht man in einer Retorte mit 2 Thln.  $HCl$  und 2 Thln.  $HNO_3$ , bis der Rückstand dickflüssig geworden und alles Os als Ueberosmiumsäure überdest. ist. Der Rückstand,  $RuCl_2$  neben  $Ru_2Cl_6$ , wird in wenig siedendem  $H_2O$  gelöst und mit  $NH_4Cl$  versetzt. Nach dem Erkalten fällt das als  $Ru_2Cl_6$  vorhanden gewesene Ru in Form von braunem  $4NH_4Cl \cdot Ru_2Cl_6$  aus; das als  $RuCl_2$  vorhandene Ru wird nach Abfiltr. des braunen Salzes und nach Hinzufügung grösserer Mengen  $NH_4Cl$  als tief rothgefärbtes Ammoniumrutheniumchlorid  $(NH_4)_2RuCl_6$  erhalten. Die Flüss., aus welcher der schwarze Niederschlag von Osmiumhydroxyd und Rutheniumsesquihydroxyd gefällt wurde, enthält neben Ueberosmiumsäure  $OsO_4$  viel Ueberrutheniumsäure  $RuO_4$  und Rutheniumoxyd  $RuO$ . Man dest. mit  $HCl$  bis zur vollständigen Vertreibung der  $OsO_4$ , dampft den Rückstand ein und lässt die grössere Menge von  $KNO_3$  auskryst. Um die freie Säure zu beseitigen, dampft man zur Trockne ein, löst den Rückstand in  $H_2O$ , fällt durch Schwefelammonium und darauf durch Zusatz von Säure Schwefelruthenium, welches man durch Rösten oder  $HNO_3$  in Sulfat überführt (Claus, N. Petersb. akad. Bull. 1. 99; 4. 471, 476; Carey, Lea, Sill. Am. J. [2] 38. 83). — 4. Da Rutheniumoxyd  $RuO$  flüchtig ist, so kann man es auch erhalten durch Rösten von Osmiumiridium an der Luft oder im O-Strom (Berzelius, K. Sv. Vetensk. Akad. Handl. 1828. 57; Frémy, A. ch. [3] 44. 389; Deville und Debray, A. ch. [3] 56. 402). — 5. Behandelt man ein Gemenge von Ru, Rh und Pt mit  $NaCl$  und  $Cl$  (wie in 2), löst die Schmelze in  $H_2O$ , setzt  $KNO_3$  und  $Na_2CO_3$  bis zur neutralen Reaktion hinzu und verdampft zur Trockne, so kann man aus dem Rückstande mit absolutem Alk. das salpetrigsaure Rutheniumsesquioxidkalium ausziehen. Unter Zusatz von  $H_2O$  dest. man den Alk. ab und fügt  $HCl$  hinzu; man erhält eine rosenrothe Lsg. von Kaliumrutheniumchlorid. Mit  $NH_4Cl$ -Lsg. verdampft man zur Trockne, behandelt mit wenig  $H_2O$ , wodurch die Alkalichloride entfernt werden, und erhält einen zum grössten Theil aus Ammoniumrutheniumchlorid bestehenden Rückstand, welcher durch Kochen mit  $NH_3$  in Ruthenodiammoniumchlorid verwandelt wird. Die orangegelbe Lsg. wird auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand in siedendem  $H_2O$  gelöst und durch  $HgCl_2$  als gelbes Ruthenodiammoniumquecksilberchlorid gefällt. Nach dem Umkryst. aus  $H_2O$  liefert das Salz beim Glühen Ru (Gibbs, Sill. Am. J. [2] 34. 355, 349). Statt mit  $KNO_3$  kann die Trennung auch mit Luteokobaltchlorid ausgeführt werden (Gibbs l. c. 37. 58, 61). — 6. 1 Thl. Osmiumiridium wird, nachdem mit Zn geschmolzen war, um in geeigneter Weise pulvern zu können, mit 3 Thln. Baryumsuperoxyd, 1 Thl. Baryumnitrat vermischt und 1 Stunde auf etwa  $900^\circ$  erh. Man erhält eine schwarze Masse, die fein gepulvert in eine Mischung von 20 Thln.  $H_2O$  und 10 Thln.  $HCl$  unter Kühlung eingetragen wird. Schliesslich fügt man 1 Thl.  $HNO_3$  und 2 Thle.  $H_2SO_4$  hinzu, schüttelt gut durch, lässt abhitzen und dekantirt vom  $BaSO_4$  ab. Durch Dest.

entfernt man das Os, dampft den Rückstand ein, versetzt mit 3 Thln.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und einigen Tropfen  $\text{HNO}_3$ , trocknet bei  $100^\circ$ , wäscht mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  und schmilzt mit 2 Thln.  $\text{KNO}_3$  und 2 Thln.  $\text{KOH}$  im Silbertiegel bei dunkler Rothglut ca. 1 Stunde. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in  $\text{H}_2\text{O}$  und setzt  $\text{HNO}_3$  bis zum Verschwinden der gelben Farbe hinzu. Das sich absetzende Rutheniumsesquihydroxyd  $\text{Ru}_2(\text{OH})_6$  wird schliesslich durch Schmelzen im Knallgasgebläse gereinigt (Deville und Debray, A. ch. [3] 56. 406). — 7. Reines Ru soll erhalten werden, wenn man Osmiumiridium im O-Strom erh. und so von jeder Spur Os befreit, mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{KNO}_3$  zusammenschmilzt, in  $\text{H}_2\text{O}$  löst und die orangegelbe Lsg. nach dem Sättigen mit Cl im Cl-Strom auf dem Wasserbade dest., wobei Ueber-rutheniumsäure kryst. erhalten wird. Man löst die erhaltene Säure in Kalilauge, behandelt mit Alk. und reduzirt das gewonnene Rutheniumoxyd durch Leuchtgas. Schmilzt man es im Kohlentiegel mit der fünf- bis sechsfachen Menge Sn, so kryst. aus der Legirung reines Ru (Deville und Debray, C. r. 83. 926). Weitere Methoden, die ebenfalls von den Platinerzrückständen, bezw. vom Osmiumiridium ausgehen, siehe Frémy (C. r. 38. 1008; A. ch. [3] 44. 385; J. 1854. 367; 1855. 444), Wilm (B. 1883. 1524; Bl. [2] 34. 679; J. 1880. 1196). Forster (Fr. 5. 117), Martius (Cyanverbindungen der Platinmetalle. 1860), Bunsen (A. 146. 265).

**Eigenschaften.** Dunkelgraues bis schwarzes Pulver oder glänzende, eckige, poröse Stücke (Darstellungsmethode 1); es ist hart, spröde, lässt sich pulverisiren, nächst dem Os das strengflüssigste der Pt-Metalle. Das im Knallgasgebläse geschmolzene Metall besitzt SG. 11,0 bis 11,4 (Deville und Debray l. c.), das kryst. Ru SG. 12,261 bei  $0^\circ$ , das poröse nicht geschmolzene SG. 8,6. Ausdehnungskoeffizient bei  $40^\circ = 0,00000963$ , Zuwachs für  $1^\circ$  in Hundertmilliontel 2,81, Verlängerung der Längeneinheit von  $0^\circ$  bis  $100^\circ = 0,000991$  (Fizeau, C. r. 68. 1125; P. A. 138. 26).  $S = 1800$  (?) Pictet (C. r. 1879. 88). spez. Wärme  $= 0,0611$  (T.  $0^\circ$  bis  $100^\circ$ ) Bunsen (P. A. 141. 1). Beim Schmelzen oxydirt sich ein Theil des Ru, der sich unter Verbreitung eines an Ueberosmiumsäure erinnernden Geruches verflüchtigt; es zeigt gleiches Spratzen beim Schmelzen wie Pt. In Säuren ist Ru sehr unlösl., selbst Königswasser zeigt geringe Einwirkung. In der oxydirenden Knallgasflamme brennt es unter Funkensprühen mit russender Flamme (Deville und Debray, B. 8. 339). Schmelzen mit  $\text{KOH}$  wirkt oxydirend, Zusatz von  $\text{KNO}_3$  und Kaliumchlorat befördert die Oxydation. In der Hitze ist die Schmelze schwarzgrün, beim Erkalten färbt sie sich orangegelb durch Aufnahme von  $\text{H}_2\text{O}$ . Die orangegelbe Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  färbt die Haut schwarz.

Die Lsg. des Sesquichlorides, sowie seiner Verbindungen mit Alkalimetallchloriden, scheiden beim Erhitzen oder längeren Stehen einen schwarzen, voluminösen Niederschlag von unbekannter Zusammensetzung, vermuthlich ein Oxychlorid, ab, der in der Flüss. suspendirt, dieselbe stark färbt. 1 Thl. Ru färbt ca. 100000 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  noch deutlich (Claus, P. A. 65. 215; Beitr. 33).  $\text{H}_2\text{S}$  fällt meist erst nach längerem Einleiten oder Erwärmen braunes Schwefelruthenium, von dem ein Theil mit rother Farbe gelöst bleibt, bei Anwendung von Rutheniumchlorür färbt

sich die darüber stehende Flüss. blau. Schwefelammonium fällt gelbbraunes bis schwarzbraunes Schwefelruthenium, im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht erheblich lösl. (Claus, A. P. 59. 241). Gibt man zu einer Lsg. von Natriumthiosulfat  $\text{NH}_3$  und dann Rutheniumsesquichlorid, so entsteht bei Anwesenheit von 0,00001 g Ru noch eine deutlich erkennbare purpurrothe Färbung (Carey-Lea, Sill. Am. J. [2] 38. 89, 249). Bei Anwendung eines Rutheniumoxydsalzes entsteht unter gleichen Verhältnissen eine hellgelbe Färbung. Rhodankalium färbt Sesquioxysalze tief purpurroth, beim Erhitzen violett, Oxydsalze in der Kälte nicht, beim Erwärmen dunkelblau (Carey-Lea, Claus l. c.). Die fixen Alkalien fallen meist erst nach längerer Zeit und beim Erwärmen die entsprechen Hydrate des Ru, die Niederschläge sind im Ueberschuss der Fällungsmittel unlösl. (A. P. 59. 241, Beitr. 32). Besonders charakteristisch für Ru ist das flüchtige Tetroxyd mit seinem eigenthümlichen Geruch. Da die Scheidung des Ru von den übrigen Pt-Metallen eine noch ziemlich unvollständige und schwierige ist, so ist auch die Aufstellung von charakteristischen Reaktionen vorläufig nur in sehr beschränktem Masse gelungen.

Mit Sicherheit ist das AG. des Ru noch nicht ermittelt worden, Claus fand durch Analyse von Kaliumrutheniumsesquichlorid 104,2 (Petersb. Akad. Bull. 3. 353), Clarke (Phil. Mag. [5] 12. 101) berechnet es zu 104; Meyer und Seubert zu 103,5, A. Joly zu 101,5 (C. r. 107. 994 bis 997; 108. 946 bis 948).

## Ruthenium und Sauerstoff.

**Rutheniumoxydul**  $\text{RuO}$ ; MG. 119,46; 100 Thle. enthalten 86,64 Ru, 13,36 O. Eine Mischung von 1 Mol. Rutheniumchlorür und etwas mehr als 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wird im  $\text{CO}_2$ -Strom stark geglüht und mit  $\text{H}_2\text{O}$  ausgelaugt (Claus, A. P. 59. 236). Deville und Debray erhielten die Verbindung durch Rösten (A. ch. [3] 56. 411). Schwarzgraues Pulver, das in Alkali mit blaugrüner Farbe lösl. ist.

**Rutheniumsesquioxid**  $\text{Ru}_2\text{O}_3$ ; MG. 254,88; 100 Thle. enthalten 81,21 Ru, 18,79 O. Beim starken Glühen an der Luft nimmt fein vertheiltes Ru schnell 18% O auf, später schreitet die Oxydation langsamer fort, bis schliesslich 23 bis 24% O aufgenommen sind und  $\text{Ru}_2\text{O}_3$  entstanden ist (A. P. 59. 236; 65. 219). Blauschwarzes, in Säuren ganz unlösl. Pulver, nimmt bei anhaltendem Glühen an Gewicht zu, wird durch H wieder bei Glühhitze reduziert (Claus, P. A. 65. 213).

**Rutheniumsesquihydroxyd**  $\text{Ru}_2(\text{OH})_6 = (\text{Ru}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O})$ ; MG. 308,76; 100 Thle. enthalten 67,01 Ru, 15,54 O, 17,45  $\text{H}_2\text{O}$ . Entsteht beim Fällen des Sesquichlorides  $\text{Ru}_2\text{Cl}_6$  mit reinem oder kohlensaurem Alkali, einer ges. Lsg. von Natriumphosphat oder Barythydrat (Carey Lea, Sill. Am. J. [2] 38. 88). Borax färbt in der Kälte nur grünlichgelb, gibt aber beim Erhitzen ebenfalls eine Fällung von  $\text{Ru}_2(\text{OH})_6$  (Claus, A. P. 59. 241; Beitr. 32). Bildet sich vermuthlich auch beim Behandeln des Kaliumruthenats mit  $\text{HNO}_3$  (Claus, A. P. 59. 138; P. A. 65. 219). Schwarzbraunes, in Säuren mit orangegelber Farbe lösl. Pulver. In fixen Alkalien ist es unlösl., wird es jedoch damit gefällt, so zeigt die

darüber stehende Flüss. eine grüne Farbe, die von suspendirtem Hydrat herrührt. In viel  $\text{NH}_3$  löst es sich mit grünlichbrauner Farbe, aus dieser Lsg. fällt beim Erwärmen Oxyd aus, ein grosser Theil bleibt in der Flüss. mit gelber Farbe gelöst (Claus, Beitr. 31. 42 bis 47). Im  $\text{CO}_2$ -Strom erh., erglüht es plötzlich unter Abscheidung von  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf. In der Glühhitze wird es durch  $\text{H}$  zu  $\text{Ru}$  reduziert, in der Kälte sehr unvollkommen.

**Rutheniumdioxyd**  $\text{RuO}_2$ ; MG. 135,42; 100 Thle. enthalten 76,43  $\text{Ru}$ , 23,57  $\text{O}$ . Entsteht beim Glühen von Schwefelruthenium oder Rutheniumsulfat (Claus, A. P. 59. 237; N. Petersb. akad. Bull. 4. 460). Deville und Debray erhielten es durch Erhitzen des in Blättern auftretenden Osmiumiridium in einem Porzellanrohr oder in einem von organischen Substanzen befreiten  $\text{O}$ - oder Luftstrom (Frémy, A. ch. [3] 36. 409; 44. 393; B. 1875. 339). Entsteht auch beim Erhitzen von reinem  $\text{Ru}$  in einer Muffel im  $\text{O}$ -Strom (Debray und Joly l. c. 106. 100). Indigoblaues, metallischglänzendes, in Säuren unlösl. Pulver, kryst. in Octaëdern des tetragonalen Systems, isomorph mit Zinnstein und Rutil. Die Kryst. sind sehr hart, violett mit metallischem Glanz, SG. 7,2 (Rammelsberg'sche Forschungen 1857. 8; J. 1857. 265; Sénarmont). Beim Erhitzen auf Silberschmelzhitze werden die Kryst. als Sublimat erhalten. Bei  $1000^\circ$  zerfällt  $\text{RuO}_2$  in  $\text{Ru}$ ,  $\text{O}$ , ein vermuthlich höheres amorphes Oxyd und Ueberruthensäure. Dissociationsspannung bei  $1000^\circ$  16 bis 22 mm.

**Rutheniumdihydroxyd** ( $\text{RuO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ ) oder  $[\text{Ru}(\text{OH})_4 + 3\text{H}_2\text{O}]$ ; MG. 225,22; 100 Thle. enthalten 45,96  $\text{Ru}$ , 14,17  $\text{O}$ , 39,87  $\text{H}_2\text{O}$ . Entsteht beim Vermischen einer Lsg. von Kaliumrutheniumchlorid mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , oder von Rutheniumsulfat mit  $\text{KOH}$  oder  $\text{NaOH}$ . Ein Niederschlag entsteht erst beim Eindampfen, ein grosser Theil bleibt in Lsg. (Claus, N. Petersb. akad. Bull. 1. 100). In feuchtem Zustande schleimige, dunkelbraune Masse, die hartnäckig Alkali zurückhält, beim Trocknen stark schwindet und rostfarbene Stücke bildet. Mit hellgelber Farbe in Säuren lösl., die Lsg. schmeckt herb, bitter, in Alkalien ebenfalls mit gelber Farbe lösl. (Claus, A. P. 59. 237). Auf  $300^\circ$  erh., verliert es ohne Farbenänderung  $\text{H}_2\text{O}$  (vermuthlich 3 Mol.), bei stärkerer Hitze verpufft es ohne Feuererscheinung (N. Petersb. akad. Bull. 1. 100).

**Rutheniumsäureanhydrid**  $\text{RuO}_3$  ist im freien Zustande unbekannt (Debray und Joly, C. r. 106. 1494).

**Heptarutheniumsäureanhydrid**  $\text{Ru}_2\text{O}_7$  ist im freien Zustande unbekannt (Debray und Joly l. c.).

**Rutheniumtetroxyd**, Ueberrutheniumsäureanhydrid  $\text{RuO}_4$ ; MG. 167,34; 100 Thle. enthalten 61,85  $\text{Ru}$ , 28,15  $\text{O}$ . Entsteht beim Uebergiessen von Kaliumrutheniumsquesquichlorid mit konz. Kalilauge und Einleiten von  $\text{Cl}$ . Durch Destillation des Salzes mit  $\text{KClO}_3$  und  $\text{HCl}$ . Durch Schmelzen von 2 Thln.  $\text{Ru}$  mit 24 Thln.  $\text{KOH}$  und 8 Thln.  $\text{KNO}_3$  im Silbertiegel. Die Schmelze wird in 48 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und in geeigneter Weise ein rascher  $\text{Cl}$ -Strom eingeleitet; es tritt starke Erwärmung ein, Ueberrutheniumsäure dest. über und verdichtet sich in Form von Kryst. (Deville und Debray, B. 1875. 339).  $\text{RuO}_4$  entsteht auch beim Rösten des Metalles oder seines Dioxydes bei mehr als  $1000^\circ$ . Durch Temperaturniedrigung zerfällt ein Theil der Säure, während ein anderer durch schnelles Abkühlen dem Zerfall entgeht (A. Joly, C. r. 106.

100 bis 106). Goldgelbe, glänzende, rhombische Prismen, sehr flüchtig schon bei gewöhnlicher T., riecht eigenthümlich, ozonartig, schmeckt zusammenziehend. In  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., S.  $50^\circ$  (Claus),  $40^\circ$  (Deville und Debray), Sied. etwas über  $100^\circ$  (Claus, N. Petersb. akad. Bull. 1. 109; Deville und Debray, B. 1875. 339), S.  $25,5^\circ$ , Dampfspannung bei  $42^\circ = 20$  mm; bei  $100^\circ = 183$  mm; D. bei  $100^\circ$  und  $106$  mm  $= 5,7$ , also entsprechend der Formel  $\text{RuO}_4$  (Debray und Joly, C. r. 106. 328). Der Dampf ist gelb mit an salpetrige Säure oder Ozon erinnerndem Geruch, wirkt stark reizend auf die Schleimhäute des Halses. Die feuchte Säure, sowie die wässrige Lsg. zersetzen sich besonders bei Einwirkung von Licht sehr schnell unter Abscheidung von schwarzem  $\text{Ru}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ , beim Kochen unter Bildung schwarzer Schuppen von  $\text{Ru}_4\text{O}_9 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; beim Erhitzen liefert letztere Verbindung wieder  $\text{Ru}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ . Erh. man  $\text{Ru}_2\text{O}_5$  auf  $360^\circ$  und  $\text{Ru}_4\text{O}_9$  auf  $440^\circ$ , so gehen sie in violettblaues Dioxyd über (Debray und Joly, C. r. 106. 328). Im trockenen Zustande, sowie in einer viel Cl-haltenden Lsg. hält sich die Säure im Dunkeln aufbewahrt einige Zeit. Organische Substanzen werden durch sie geschwärzt. Alk. führt ein Gemenge von Säure und KOH sogleich in Kaliumruthenat über und scheidet schliesslich Sesquioxid aus. Bei Zusatz von KOH verliert sich der Geruch der Säure nicht, die Lsg. färbt sich nur dunkler.  $\text{NH}_3$  färbt sie dunkel und erzeugt einen gelben Niederschlag; ein grosser Theil Ru bleibt in Lsg., letztere liefert beim Abdampfen und Zusatz von HCl ein gelbes, in Alk. unlösl. Salz.  $\text{SO}_2$  färbt purpurroth, beim Erhitzen violettblau. Gerbsäure liefert einen braunen,  $\text{H}_2\text{S}$  einen schwarzen Niederschlag, die darüber stehende Flüss. ist rosenroth gefärbt, HCl bewirkt Dunkelfärbung; aus der letzteren Lsg. fällt KOH nichts und beim Erhitzen scheidet sich unter Cl-Entwicklung Sesquioxid ab.

## Ruthenium und Chlor.

**Rutheniumchlorür**  $\text{RuCl}_2$ ; MG. 174,24; 100 Thle. enthalten 59,41 Ru, 40,59 Cl. Entsteht bei längerem Behandeln von pulverförmigem Ru mit Cl bei schwacher Glühhitze. Die vollständige Umwandlung in  $\text{RuCl}_2$  gelingt nur schwierig, man muss das Produkt wiederholt zerreiben und der erneuten Einwirkung von Cl aussetzen (Claus, A. P. 59. 238). Schwarzes, kryst. Pulver, in Säuren, selbst in Königswasser ganz unlösl., wird auch beim Verdampfen mit KOH zur Trockne nur wenig zersetzt (Claus l. c.). Leitet man längere Zeit  $\text{H}_2\text{S}$  in eine Sesquichloridlsg., so erhält man neben einem braunen Niederschlag ein lasurblaues Filtr., das nur  $\text{RuCl}_2$  mit überschüssiger HCl zu enthalten scheint.

**Rutheniums Sesquichlorid**  $\text{Ru}_2\text{Cl}_6$ ; MG. 419,22; 100 Thle. enthalten 49,38 Ru, 50,62 Cl. Entsteht beim Lösen des Sesquioxides in HCl und Eindampfen zur Trockne (Claus, P. A. 65. 215; B. 33; Carey-Lea, Sill. Am. J. [2] 38. 251); beim Erhitzen von fein vertheiltem Ru in einem Gemisch von CO und Cl auf  $440^\circ$  (Joly, C. r. 114. 291). Braungelbe, kryst., stark hygroskopische Masse, wird beim Erhitzen dunkelgrün und an einigen Stellen blau, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. mit

orange-gelber Farbe, schmeckt zusammenziehend, zerfällt beim Erhitzen der Lsg. in Sesquioxid und HCl; in Säuren und  $H_2O$  unlösl.

**Kaliumrutheniumsesquichlorid**  $Ru_2Cl_6 \cdot 4KCl$  mit 58,48  $Ru_2Cl_6$  und 42,52 KCl entsteht aus konz. Lsg. von  $Ru_2Cl_6$  und KCl (Claus, N. Petersb. akad. Bull. 1. 122; 4. 455); braun, ins Violette spielend, kryst., zeigt unter dem Mikroskope deutliche gelbe Würfel (?). In Alk., wenn derselbe kein lösl. Chlorid enthält, unlösl., in  $NH_4Cl$ -Lsg. ebenfalls unlösl., in kaltem  $H_2O$  schwer, in warmem etwas leichter lösl. Die Lsg. in  $H_2O$  zersetzt sich leicht, besonders beim Erwärmen, Gegenwart von freier Säure verhindert die Zersetzung. Im zersetzten Zustande hat das Salz eine stark färbende Kraft, schmeckt zusammenziehend (Claus l. c.).

**Natriumrutheniumsesquichlorid**  $Ru_2Cl_6 \cdot 4NaCl$  (?) entsteht aus konz. Lsg. von NaCl und  $Ru_2Cl_6$  (Claus. A. 59. 243); zerfliessliche Masse, die beim Erhitzen trocknet, sich aber zugleich grünblau färbt und sich somit wie ein Gemenge von NaCl und  $Ru_2Cl_6$  verhält (Claus l. c.).

**Ammoniumrutheniumsesquichlorid**  $Ru_2Cl_6 \cdot 4NH_4Cl$  mit 33,74  $NH_4Cl$  und 66,26  $Ru_2Cl_6$  entsteht beim Mischen konz. Lsg. des Sesquihydroxyds in HCl mit  $NH_4Cl$ -Lsg. und Eindampfen zur Trockne unter Zusatz von  $HNO_3$  (Claus, A. 59. 243); braunes, dem K-Salz sehr ähnliches Krystallpulver, wird durch Auswaschen mit 70%igem Alk. von überschüssigem  $NH_4Cl$  befreit. In  $H_2O$  schwerlösl., kryst. jedoch aus der Lsg. schwer (Claus l. c.).

**Baryumrutheniumsesquichlorid** (?) entsteht beim Vermischen von konz. Lsgn. von  $BaCl_2$  und  $Ru_2Cl_6$  (Claus. A. 56. 257; 59. 234; 63. 359); zeigt gleiches Verhalten wie das K-Salz, Alk. löst  $Ru_2Cl_6$  unter Zurücklassung von  $BaCl_2$ .

**Rutheniumchlorid**  $RuCl_3$ ; MG. 244,98; 100 Thle. enthalten 42,25 Ru, 57,75 Cl; entsteht durch Auflösen des Hydroxyds in HCl, die Lsg. ist anfangs gelb, wird aber beim Konzentriren roth und hinterlässt ein braunrothes Salz (Claus, N. Petersb. akad. Bull. 1. 100; 4. 474). Konnte noch nicht ganz rein, sondern nur in Verbindung mit KCl erhalten werden.

**Kaliumrutheniumchlorid**  $RuCl_3 \cdot 2KCl$  mit 37,79 KCl und 62,21  $RuCl_3$  entsteht beim Lösen von Rutheniumhydroxyd in HCl und Eindampfen mit KCl-Lsg. zur Krystallisation. Man schmilzt 1 Thl. Ru mit 4 Thln.  $KNO_3$  und 1 Thl. KOH im Ag-Tiegel, löst in  $H_2O$ , fügt zu der klar abgegossenen Lsg. HCl im Ueberschuss und entfernt durch wiederholtes Eindampfen der grüngelben Lsg. das meiste KCl und  $KNO_3$ . Beginnt die Mutterlauge eine röthliche Farbe anzunehmen, so dampft man schnell ein, filtr. heiss, wäscht mit konz.  $NH_4Cl$ -Lsg., schliesslich mit Alk. aus und reinigt das Salz durch Umkryst. (Claus, A. 59. 250, 243; N. Petersb. akad. Bull. 1. 103, 110; vergl. auch Berzelius, P. A. 13. 477). Entsteht auch durch Erhitzen von  $Ru_2Cl_6$  mit HCl und  $K_2CO_3$  (Graham-Otto IV. 1372). Rothe,  $H_2O$ -freie, mikroskopische Octaëder. In  $H_2O$  lösl., die Lsg. ist hellroth, schmeckt bitter, wösl. in  $NH_4Cl$ -Lsg., unlösl. in Alk. Gibt beim Erhitzen Cl. Ru und  $Ru_2Cl_6$ .

**Ammoniumrutheniumchlorid**  $RuCl_3 \cdot 2NH_4Cl$  mit 30,34  $NH_4Cl$  und 69,66  $RuCl_3$  entsteht beim Mischen von Rutheniumhydroxyd-Lsg. in HCl mit  $NH_4Cl$ -Lsg. und Eindampfen (Claus, N. Petersb. akad. Bull. 1. 107); tiefrothes Pulver. aus prismatischen Kryst. bestehend, bei frei-



willigem Verdunsten dunkelrothe Octaëder; dem Rhodiumsalz ausserordentlich ähnlich, gibt mit  $\text{NH}_3$  Ruthenodiamminchlorid (Claus, N. Petersb. akad. Bull. 4. 475).

**Rutheniumoxychlorid**  $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_2$  entsteht durch längeres Digeriren von  $\text{Ru}_2\text{Cl}_6$  mit 50 Thln. absolutem Alk. im geschlossenen Rohre und Eindampfen der erh. indigoblauen Lsg. (Joly. C. r. 114. 291).

## Ruthenium und Jod.

**Rutheniumsesequijodid**  $\text{Ru}_2\text{J}_6$ ; MG. 966,24: 100 Thle. enthalten 21,42 Ru, 78,58 J; entsteht durch Zufügen von Jodkalium zu einer wässerigen Lsg. von Kaliumrutheniumsesequichlorid, nach einiger Zeit fällt beim Erhitzen schwarzes Sesequijodid (Claus, Beitr. 2).

## Ruthenium und Schwefel.

Die S-Verbindungen des Ru sind noch wenig untersucht, vermuthlich existiren so viel S-Verbindungen, als das Metall Oxydationsstufen besitzt. Die Darstellung bietet insofern grosse Schwierigkeiten, als beim Behandeln der entsprechenden Chloride mit  $\text{H}_2\text{S}$  nicht immer jenen Verbindungen entsprechende Niederschläge erhalten werden, meist entstehen Gemenge von Sulfureten, Oxysulfureten und S, die sich beim Trocknen oxydiren.  $\text{RuCl}_2$  gibt mit Schwefelammonium schwarzbraunes  $\text{Ru}_2\text{S}_3$ , aus Rutheniumsesequichlorid  $\text{Ru}_2\text{Cl}_6$  fällt anfangs  $\text{RuS}_3$ , dann gelbbraunes  $\text{RuS}_2$ . Beim Erhitzen dieser S-Metalle im  $\text{CO}_2$ -Strom entweichen  $\text{H}_2\text{O}$  und S unter Verpuffen und schwarzgraues  $\text{RuS}_2$  bleibt zurück (Claus, A. 59. 245). Von rauchender  $\text{HNO}_3$  werden die Sulfurete unter Verpuffen oxydirt;  $\text{HNO}_3$  vom SG. 1,2 oxydirt sie zu Rutheniumsulfat.

**Schwefelruthenium** findet sich in Verbindung mit Schwefelosmium im Laurit  $(\text{RuOs})_2\text{S}_3$  (?), einem eisenschwarzen Mineral, das in stark glänzenden Kryst. des tesseralen Systems kryst. (Wöhler, A. 139. 116; 151. 374; J. B. 1886. 913; 1869. 1195). Härte 7; SG. über 6 (Waltershausen, A. 139. 116; Wöhler l. c.). Laurit wird weder von  $\text{HNO}_3$  noch von schmelzendem schwefelsaurem Alkali angegriffen, wohl aber beim Schmelzen mit  $\text{KOH}$  und  $\text{KNO}_3$ . Entwickelt mit H bei Glühhitze  $\text{H}_2\text{S}$ , Königswasser löst ca. 9% Ru. Laurit findet sich in den Platin-erzen von Borneo und Oregon.

**Rutheniumoxysulfid.** Ueberrutheniumsäure gibt mit  $\text{H}_2\text{S}$  einen Niederschlag, der O enthält; auch nach dem Uebersättigen mit  $\text{H}_2\text{S}$  weniger als 4 Thle. S auf 1 Thl. Ru. An der Luft verglimmt es bei  $100^\circ$  plötzlich unter Entwicklung von  $\text{SO}_2$  zu basischem Rutheniumsulfat. Im Vakuum kann man den Niederschlag zwar trocknen, doch tritt das Verglimmen ebenfalls ein, sobald Luft Zutritt. Beim Glühen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{KNO}_3$  entsteht  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und Kaliumruthenat (Claus, N. Petersb. akad. Bull. 1. 116).

**Rutheniumsulfat**  $\text{Ru}(\text{SO}_4)_2$  mit 35,89 Ru, 22,17 S und 42,94 O entsteht beim Behandeln von Schwefelruthen mit  $\text{HNO}_3$  als orange-

gelbe, zerfliessliche Masse, schmeckt sauer, zusammenziehend, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Gibt bei  $180^\circ$  unter Aufblähen und Entweichen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine spröde, gelbe, dem Musivgold ähnliche Masse. Alkalien geben anfangs keinen Niederschlag, beim Eindampfen entsteht jedoch Rutheniumhydroxyd, das beim Glühen Rutheniumoxyd liefert (Claus, A. 59: 246; N. Petersb. akad. Bull. 4. 460).

**Kaliumrutheniumsulfat**  $\text{RuSO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_3$  (?) entsteht aus gepulvertem Kaliumrutheniumsesequichlorid ( $\text{Ru}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{KCl}$ ) mit  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . Die Bildung der Verbindung erfolgt nur an der Oberfläche der gepulverten Masse, die sich hellgelb färbt. Beim Erhitzen von  $\text{Ru}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{KCl}$  mit  $\text{K}_2\text{SO}_3$  erhält man eine tiefrothe Flüss., aus der sich das Salz als hellgelbes Pulver abscheidet (Claus, Petersb. akad. Bull. 6. 274; J. p. Ch. 42. 364).

## Ruthenium und Stickstoff.

**Kaliumrutheniumnitrit**  $\text{Ru}(\text{NO}_2)_6 \cdot 6\text{KNO}_2$  entsteht aus Rutheniumsesequioxyl-Lsg. mit Kaliumnitrit im Ueberschuss; gelbe bis orange-gelbe Kryst., lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk. und Ae. (Gibbs, Sill. Am. J. [2] 29. 427; 34. 344; Lang, K. Sv. Vet. Akad. Handl. N. F. 7. Nr. 7. 10; Claus, Russ. Zeitschr. Pharm. 1. 303; J. 1863. 697; Joly und M. Vèzes, C. r. 109. 667 bis 670).

**Nitrosoruthenverbindungen.** Braunes Rutheniumsesequichlorid verwandelt sich durch Erhitzen mit überschüssiger  $\text{HNO}_3$  in ein rothes Nitrat und geht durch Kochen mit  $\text{HCl}$  in  $\text{RuCl}_3(\text{NO}) + \text{H}_2\text{O}$  über, das beim Eindampfen der hellrothen Lsg. bei  $120^\circ$  in ziegelrothen Kryst. zurückbleibt und mit  $5\text{H}_2\text{O}$  ein dunkelrothes, in triklinen Prismen kryst. Hydrat bildet. Kocht man mit  $\text{KOH}$  in wässriger Lsg., so entsteht eine hellgelbe, schleimige Fällung  $\text{Ru}_2\text{O}_3(\text{NO})_2 + \text{H}_2\text{O}$ , die nach dem Trocknen bei  $150^\circ$  eine schwarze, glasglänzende Masse liefert. bei  $360^\circ$  in  $\text{Ru}_2\text{O}_3$  übergeht, über  $440^\circ$  explosionsartig unter Erglühen in N, Stickoxyd und indigoblaues  $\text{RuO}_2$  zerfällt (s. Joly, C. r. 108. 854). Aus dem Nitrosorutheniumchlorid stellte Joly (C. r. 111. 969 bis 972) eine Reihe von Ammoniumverbindungen dar.

**Rutheniumchlorürammoniak. Ruthenodiamminchlorid**  $\text{Ru} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3\text{-NH}_3\text{Cl} \\ \text{NH}_3\text{-NH}_3\text{Cl} \end{smallmatrix}$   $= \text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  mit 42,72 Ru, 28,09  $\text{NH}_3$  und 29,19 Cl entsteht beim Lösen von 16 g Ammoniumrutheniumchlorid in 250 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ , Hinzufügen von 500 ccm  $\text{NH}_3$  vom SG. 0,96, 16 g Ammoniumkarbonat und Kochen. Die anfangs dunkelrothe Flüss. färbt sich hellgelb, man verdampft zur Trockene, zerreibt den Rückstand, übergiesst mit 16 g  $\text{H}_2\text{O}$ , filtr. ab und wäscht mit 70%igem Alk. Hierauf löst man in 60 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  unter Zusatz von Ammoniumkarbonat, filtr. und lässt erkalten (Claus, N. Petersb. akad. Bull. 1. 122; 4. 455). Durchsichtige, goldgelbe, rhombische, flache Prismen, schmeckt bitter, salzig, in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., in warmem etwas mehr, aus der warmen Lsg. kryst. das Salz leicht und gut aus, in Alk. ebenfalls unlösl., verliert bei  $120^\circ$  kein  $\text{H}_2\text{O}$ , gibt bei stärkerem Erhitzen  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und silberweissen, sehr voluminösen Ru-Schwamm.  $\text{KOH}$  entwickelt kein  $\text{NH}_3$ .

Platinchlorid fällt gelbes  $\text{Ru} \begin{smallmatrix} \text{N}_2\text{H}_6\text{Cl} \\ \text{N}_2\text{H}_6\text{Cl} \end{smallmatrix} \text{PtCl}_4$ , Quecksilberchlorid gelbes, kryst.  $\text{Ru} \begin{smallmatrix} \text{N}_2\text{H}_6\text{Cl} \\ \text{N}_2\text{H}_6\text{Cl} \end{smallmatrix} > \text{HgCl}_2$ .

**Ruthenodiammoniumquecksilberchlorid**  $(4\text{NH}_3\text{Ru})\text{Cl}_2\text{HgCl}_2$  wird aus siedender Lsg. von Ruthenodiamminchlorid durch  $\text{HgCl}_2$  gefällt; gelbe Kryst., in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  fast unlösl., in siedendem llösl. Liefert beim Glühen Ru-Schwamm (Gibbs, Sill. Am. J. [2] 34. 350).

**Ruthenodiammoniumplatinchlorid**  $(4\text{NH}_3\text{Ru})\text{Cl}_2\text{PtCl}_4$  entsteht aus Wasserstoffplatinchlorid mit Lsg. von Ruthenodiamminchlorid in  $\text{H}_2\text{O}$ ; schwerlösl., mikroskopische Nadeln (Claus, N. Petersb. akad. Bull. 4. 457).

**Ruthenosamminhydroxyd**  $\text{Ru} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \cdot \text{OH} \\ \text{NH}_3 \cdot \text{OH} \end{smallmatrix} + 4\text{H}_2\text{O}$  mit 42,54 Ru, 13,95  $\text{NH}_3$ , 6,56 O und 36,95  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Verdampfen von Ruthenodiamminhydroxyd im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wobei  $\text{NH}_3$  entweicht; dunkelgoldgelbe bis braune, poröse, schwammartige Masse, die aus kleinen Kryst. besteht, stark hygroskopisch ist, nach Kalilauge riecht und auf der Zunge schmerzhaft Entzündungen erzeugt. Besitzt den Charakter einer Base, analog den von Reiset dargestellten Platinbasen, und liefert mit Säuren Salze, die noch wenig untersucht sind (Claus, N. Petersb. akad. Bull. 1. 122; 4. 455).

**Ruthenodiamminhydroxyd**  $\text{Ru} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3\text{NH}_3\text{OH} \\ \text{NH}_3\text{NH}_3\text{OH} \end{smallmatrix}$  mit 50,37 Ru, 33,08  $\text{NH}_3$ , 7,79 O und 8,76  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Behandeln einer warmen Lsg. von Ruthenodiamminchlorid in  $\text{H}_2\text{O}$  mit frisch gefülltem Silberoxyd im Ueberschuss. Die Lsg. zersetzt sich beim Verdampfen, sie ist gelb, stark alkalisch, schmeckt ätzend und zusammenziehend, zieht begierig  $\text{CO}_2$  an, vertreibt  $\text{NH}_3$  aus den  $\text{NH}_4$ -Salzen, füllt Metalloxyde. Die Salze der Base lassen sich durch Behandeln mit den betreffenden Säuren und Verdunsten der Lsg. über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in kryst. Zustande erhalten.

**Ruthenodiamminsulfat**  $\text{Ru} < \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 - \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 - \text{NH}_3 \end{smallmatrix} > \text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  mit 20,02  $\text{NH}_3$ , 30,51 Ru, 23,55  $\text{SO}_3$  und 25,92 O +  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus gleichen Theilen Ruthenodiamminchlorid  $\text{Ru} < \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 - \text{NH}_3\text{Cl} \\ \text{NH}_3 - \text{NH}_3\text{Cl} \end{smallmatrix}$  und Silbersulfat, und Verdunsten über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Goldgelbe, durchsichtige, rhombische Tafeln, verwittert an der Luft und wird metallartig glänzend, in  $\text{H}_2\text{O}$  llösl., in Alk. unlösl. (Claus l. c.).

**Ruthenodiamminnitrat**  $\text{Ru} < \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{NO}_3 \\ \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{NO}_3 \end{smallmatrix} > + 2\text{H}_2\text{O}$  mit 36,07 RuO, 20,50  $\text{NH}_3$ , 32,55  $\text{N}_2\text{O}_5$  und 10,87  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus Ruthenodiamminchlorid mit Silbernitrat und Verdunsten des Filtr. im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Claus, N. Petersb. akad. Bull. 4. 459). Schwefelgelbe, glänzende, rhombische Prismen, llösl. in heissem, schwerer in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , unlösl. in Alk., schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich unter schwachem Verpuffen und Funkensprühen (Claus l. c.).

**Ruthenodiamminkarbonat**  $\text{Ru} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 - \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 - \text{NH}_3 \end{smallmatrix} > \text{CO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  mit 37,19 RuO, 21,16  $\text{NH}_3$ , 13,70  $\text{CO}_2$  und 27,99  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Erhitzen von wässrigem Ruthenodiamminchlorid mit Silbercarbonat im Ueber-

schuss, Sättigen des Filtr. mit  $\text{CO}_2$  und freiwilligen Verdunstenlassen (Claus, N. Petersb. akad. Bull. 4. 461). Luftbeständige, hellgelbe, rhombische Prismen, schmeckt zusammenziehend, reagirt stark alkalisch, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., in Alk. unlösl. (Claus l. c.).

## Ruthenium und Kohlenstoff.

**Rutheniumcyanür**  $\text{Ru}(\text{CN})_2$  ist nur in Verbindung mit Cyankalium bekannt und entspricht dem Eisencyanür (Claus, J. 1855. 446).

**Rutheniumcyanwasserstoff**  $\text{Ru}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{HCN}$  entsteht beim Behandeln einer Lsg. von Kaliumrutheniumcyanür mit  $\text{HCl}$  und Ae.; in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. lösl., farblose, stark saure, quadratische Blättchen (Beilstein, Org. Ch. 1. 1125).

**Kaliumrutheniumcyanür**  $\text{K}_4\text{Ru}(\text{CN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Schmelzen von Cyankalium mit Ammoniumrutheniumsquesquichlorid, Lösen der Schmelze in  $\text{H}_2\text{O}$  und Eindampfen. Kleine, durchsichtige, farblose, quadratische Tafeln, schwerlösl. in Alk., lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , kryst. mit Ferrocyankalium in allen Verhältnissen. Mit  $\text{HCl}$  erh., entwickelt sich  $\text{HCN}$  und nach einiger Zeit entsteht ein tief violettblauer Niederschlag; scheint mit  $\text{Cl}$  eine Cyanidverbindung  $[\text{3KCN} \cdot \text{Ru}(\text{CN})_3]$  zu bilden (Claus, J. 1855. 446).

## Ruthenium und Kalium.

$6\text{Ru}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$  entsteht beim Erhitzen von  $\text{KRuO}_4$  auf  $440^\circ$  (Joly, C. r. 113. 694).

**Kaliumheptaruthenat**  $\text{KRuO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  mit 17,36 K, 46,14 Ru, 28,48 O und 8,01  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht bei Einwirkung von  $\text{Cl}$  auf Lsg. von Kaliumruthenat, die dadurch grün gefärbt wird (Deville und Debray, C. r. 33. 926). — Durch allmähliches Eintragen einer  $60^\circ$  warmen Lsg. von 60 g  $\text{KOH}$  in 250 g  $\text{H}_2\text{O}$ , in 50 g unter  $\text{H}_2\text{O}$  geschmolzene Ueber-ruthensäure und Erkalten der grünscharzen Lsg. nach Aufhören der O-Entwicklung in einer verschlossenen Flasche. Schwarze, quadratische Kryst., nach dem Trocknen im Vakuum luftbeständig (Debray und Joly, C. r. 106. 1494).

**Kaliumruthenat**  $\text{K}_2\text{RuO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  mit 29,61 K, 39,30 Ru, 24,28 O und 6,81  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Glühen eines Gemenges von Ru,  $\text{KOH}$  mit  $\text{KNO}_3$  oder  $\text{KCO}_3$ . Die orangegelbe Lsg. der Schmelze schmeckt stark zusammenziehend und färbt die Haut durch Ablagerung von Oxyd schwarz. Alk. oder Säuren scheiden daraus ebenfalls Oxydul aus (Claus, N. Petersb. akad. Bull. 1. 99; A. P. 59. 237). — Aus der bei der Darstellung des Kaliumheptaruthenats erhaltenen Mutterlauge. — Durch Einwirkung von 50 g Rutheniumtetroxyd auf eine Lsg. von 70 g  $\text{KOH}$  in 500 g  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $60^\circ$  (Debray und Joly, C. r. 106. 1494). Metallisch grünglänzende, in dünner Schicht roth durchscheinende, rhombische Kryst., gemessen (Dufet, Debray und Joly l. c.); ziehen aus der Luft  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  an, verlieren bei  $200^\circ$  alles  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Lsg. färbt sich beim Stehen in geschlossenen Gefässen allmählich dunkelgrün und scheidet schliesslich Rutheniumpentoxyd  $\text{Ru}_2\text{O}_5(?)$  aus (Debray und Joly l. c.).

## Ruthenium und Natrium.

**Natriumheptaruthenat**  $\text{NaRuO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  wird wie das K-Salz dargestellt; schwarze, schwerlösl. Kryst. (Joly und Debray l. c.).

## Ruthenium und Calcium.

**Calciumruthenat**  $\text{CaRuO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  entsteht aus Kaliumruthenat und  $\text{CaCl}_2$ ; schwarz, amorph (Joly und Debray, C. r. 106. 328; B. 1888. 508).

## Ruthenium und Strontium.

**Strontiumruthenat**  $\text{SrRuO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Wie das Calciumsalz (Joly und Debray l. c.).

## Ruthenium und Baryum.

**Baryumruthenat**  $\text{BaRuO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  entsteht aus Kaliumruthenat und  $\text{BaCl}_2$ ; zinnoberroth, kryst. (Joly und Debray, C. r. 106. 328; C. 1888. 508).

## Ruthenium und Magnesium.

**Magnesiumruthenat**  $\text{MgRuO}_4$  wird aus Kaliumruthenat oder -heptaruthenat durch  $\text{MgCl}_2$  schwarz gefällt (Joly und Debray, C. r. 106. 328; B. 1888. 508).

## Ruthenium und Silber.

**Silberruthenat** wird aus Silbernitrat durch Kaliumruthenat amorph, zinnoberroth gefällt (Joly und Debray l. c.).

## Legirungen des Rutheniums.

**Ru und Sn**, durch Schmelzen von 1 Thl. Ru mit 10 bis 15 Thln. Sn und Behandeln des langsam erkalteten Regulus mit verd. HCl. Sehr schöne Würfel, wird in netzförmig verbundenen Kryst. erhalten, wenn man die Schmelze mit HCl bei  $0^\circ$  behandelt (Debray, C. r. 104).

1470). Liefert, längere Zeit mit konz. HCl behandelt, besonders in der Wärme, ähnlich der Platinzinnlegirung, einen graphitischen Rückstand, der ausser Ru bemerkenswerthe Mengen O,  $H_2O$  und Sn enthält, er zeigt dasselbe Verhalten wie Platinmohr (Debray, C. r. 104. 1577).

**Ru und Zn** durch Zusammenschmelzen von Ru und Zn und Abtreiben des überschüssigen Zn. Soll regelmässige, hexagonale Prismen bilden, die sich an der Luft von selbst entzünden. Nach neueren Angaben soll Zn keine kryst. Legirung liefern (J. 1887. 614). Mit HCl behandelt wird ein ähnlicher Rückstand erhalten, wie bei der Zinnlegirung; derselbe enthält 2,3  $H_2O$ , 3,9 O, 13,7 Zn, 80,1 Ru (Deville und Debray, A. ch. [3] 56. 412; J. 1887. 615).

**Ru und Pb** geben keine Legirung. Beim Schmelzen mit Pb löst sich Ru und scheidet sich beim Erkalten kryst. wieder ab; kann dann vom Pb durch Säuren getrennt werden (Debray).

**Ru und Cu** gibt keine Legirung; nach dem Zusammenschmelzen löst sich ein bedeutender Theil in  $HNO_3$  und es bleibt ein schwarzer, explosiver Rückstand, dem Ru als kryst. Pulver beigemennt ist (C. r. 104. 1667).

**Ru und Ir** durch Zusammenschmelzen von 8 Thln. Ru und 1 Thl. Ir. SG. 14 (Deville und Debray, A. ch. [3] 56. 412).

Stavenhagen.

## Rhodium.

Rh; AG. 104,1.

**Geschichtliches.** Das Rh verdankt seinen Namen der rosenrothen Farbe mancher seiner Salzlsgn. und wurde gleichzeitig mit dem Pd von Wollaston 1803 entdeckt (Phil. Transact. 1804. 419; A. Gehl. 5. 175).

**Vorkommen.** In Pt-Erzen ca. 4,6% (Kern, Ch. N. 35. 88); im Osmiumiridium (Deville und Debray, A. ch. 29. 137; 56. 385; D. 154. 130; C. r. 78. 1782; J. 1874. 296); im Rhodiumgold von Mexiko 34 bis 43% Rh (Del Rio).

**Darstellung.** 1. Die Rückstände, welche aus der bei der Pt-Gewinnung erhaltenen Mutterlauge durch Fe gefällt werden, werden mit verd.  $\text{HNO}_3$  erw., in einem eisernen Kessel mit 0,5 kg KOH und 5 kg  $\text{H}_2\text{O}$  auf 1 kg Rückstand gekocht, mit 1 Thl. NaCl nach dem Trocknen vermischt und im Porzellanrohr bei schwacher Rothglut mit Cl behandelt. Man löst hierauf in  $\text{H}_2\text{O}$ , dampft zur Entfernung des grösseren Theils NaCl ein, erh. zur Ueberführung des vorhandenen Ir in Chlorid mit  $\text{HNO}_3$  und behandelt mit konz. Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , hierdurch wird Ammoniumiridiumchlorid gefällt, während Ammoniumrhodiumchlorid mit rosenrother Farbe in Lsg. bleibt. Durch wiederholte fraktionirte Fällung lässt sich schliesslich alles Rh-Salz abscheiden (Claus, Gmel.-Kraut, Hdb. 6. Aufl. III. 1257. 1258). — 2. Man schmilzt die erwähnten Rückstände mit 1 Thl. Pb und 1 Thl. PbO bei Rothglut; der Regulus enthält alle Metalle, die schwerer als Pb oxydirbar sind, während die Verunreinigungen der Rückstände sich in der Bleischlacke finden. Behandelt man weiter mit verd.  $\text{HNO}_3$ , so gehen Pb und die anderen Beimengungen in Lsg., die zurückbleibende, pulverige, metallische Masse wird, wie in 1. beschrieben, mit NaCl gemengt und im Cl-Strom aufgeschlossen. Man behandelt nach dem Erkalten mit  $\text{H}_2\text{O}$ , wodurch alles Rh als Natriumrhodiumchlorid in Lsg. geht, erw. mit  $\text{HNO}_3$  und entfernt durch fraktionirte Fällung mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. alles Ir; die jetzt erhaltene Lsg. verdampft man zur Entfernung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zur Trockene, mengt den Rückstand mit 3 bis 4 Thln. S und erh. im Porzellantiegel, der von Kohlenpulver umgeben in einem Schmelztiegel steht, zur starken Rothglut. Der

Tiegelinhalt wird nach dem Erkalten mit Königswasser, dann mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgekocht und so im Rückstande noch unreines, fein vertheiltes Rh erhalten. Unter Umrühren schmilzt man letzteres mit 3 bis 4 Thln. Zn zusammen und löst die erkaltete Masse in Königswasser; beim Eindampfen dieser Lsg. kryst. gelbes Chloropurpureorhodiumchlorid aus, welches durch Umkryst. zu reinigen ist (Claus, N. Petersb. akad. Bull. 2. 158; 4. 453; J. 1855. 444; Beitr. z. Chem. d. Pt-Metalle 1854; J. pr. 85. 229; Gibbs, J. pr. 84. 65; 94. 10). — 3. Bei der Darstellung von Pd erhält man einen in  $\text{HNO}_3$  unlösl. Rückstand von Ir, Ru und Rh. Etwa 0,4 kg dieses mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  schwach geglühten Rückstandes schmilzt man mit ca. 3 kg Zn unter Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und erhält die T. 2 bis 3 Stunden wenig über dem S. der Lsg. Den untersten Theil des Tiegelinhaltes, meist ein gut kryst. Regulus, schmilzt man nochmals mit 0,5 kg Zn unter Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , granulirt in  $\text{H}_2\text{O}$  und behandelt mit rauchender  $\text{HCl}$ . Die hierbei als schwarzes Pulver zurückbleibenden Pt-Metalle werden, mit  $\text{BaCl}_2$  gemischt, längere Zeit im Cl-Strom auf schwache Glühhitze erh. und in  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. Durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entfernt man das  $\text{BaCl}_2$  und leitet in die auf  $100^\circ$  erw. Lsg. mehrere Tage H. Aus dem erhaltenen Metallgemenge entfernt man durch Königswasser, Reduziren mit H und nochmaliges Aufschliessen im Cl-Strom bei Gegenwart von  $\text{BaCl}_2$  alles Pt und Pd und trennt das Rh vom Ir durch Eindampfen mit  $\text{HCl}$  und Behandeln in der Kälte mit viel überschüssigem  $\text{NaHSO}_3$ ; man erhält das Rh als amorphes, citronengelbes Natriumdoppelsalz (Bunsen, A. 146. 265; J. 1868. 280). Andere Methoden der Darstellung aus Pt-Rückständen siehe Wilm (Bl. [2] 34. 679; J. 1880. 1196; B. 1881. 629, 874; 1882. 2225; 1883. 3033); Claus (Beitr. 62); Berzelius (Ann. Phil. 3. 252; Schw. 22. 317; K. Sv. Vet. akad. Handl. 1828. 25; P. A. 13. 437); Vauquelin (A. ch. 88. 167; Schw. 12. 265); Wollaston (Phil. transact. 1804. 419); Frémy (C. r. 38. 1008; J. pr. 63. 340; A. ch. [3] 44. 385); Lea (Sill. Am. J. 38. 81. 248); Gibbs (J. pr. 84. 65; 94. 10); Philipp (D. 200. 95); Martius (Cyanverbindungen der Pt-Metalle 1860); Schneider (A. Suppl. 5. 261). — Zur Gewinnung von reinem Rh schliesst man nach Jörgensen gesintertes Rh des Handels durch Schmelzen mit Zn auf. Nach einer der oben beschriebenen Methoden dargestelltes reines Rh-Salz, am besten ein  $\text{NH}_4$ -Doppelsalz, wird im Kohlentiegel geglüht und der Rückstand im Kalktiegel mittelst Knallgasgebläse geschmolzen (Jörgensen, J. pr. [2] 27. 433, 489).

Eigenschaften. Rh besitzt die Farbe des Al, ist weniger weiss und glänzend als Ag, im ganz reinen Zustande besitzt es die Dehnbarkeit und Hämmerbarkeit des Ag, schmilzt schwieriger als Pt, ist anscheinend nicht flüchtig, oxydirt sich wie Pd oberflächlich und spritzt wie dieses, geschmolzen zeigt es häufig bläuliche Färbung. SG. nach Deville und Debray (C. r. 78. 1782) 12,1, nach Wollaston (l. c. und Gmelin-Kraut, Hdb. 6. Aufl. 3. 1256) 11. Spez. Wärme nach Regnault (A. ch. [3] 46. 257; A. 98. 396) 0,05408. Wärmeausdehnung nach Fizeau (C. r. 68. 1125; A. 138. 26) von  $0^\circ$  bis  $100^\circ$  0,000858, der lineare Ausdehnungskoeffizient bei  $40^\circ$  0,0000085; S. 2000° Deville und Debray, Pictet. Durch Ameisensäure oder Alk. abgeschieden, erhält man Rh als schwarze, schwammige Masse (Claus,



N. Petersb. akad. Bull. 2. 158; 4. 453; J. pr. 85. 129; Beitr. 1854; J. 1855. 422; Wilm, B. 1881. 629), welche bei gewöhnlicher T. Ameisensäure in H und  $\text{CO}_2$ , Alk. in H und Essigsäure zersetzt und diese Eigenschaft auch bei höheren Hitzegraden behält (Deville und Debray, C. r. 78. 1782). Ueber elektrolytische Abscheidung, vergl. Joly und Leidié. C. r. 112. 793 bis 796. In reinem Zustande sowie mit Au oder Ag legirt, löst sich Rh sehr wenig in Säuren, in Verbindung mit Bi, Pb, Cu, Pt wird es von  $\text{HNO}_3$  gelöst (Deville und Debray l. c.; Wollaston, Phil. Transact. 1804. 419; H. Rose). Von Cl wird es leichter, als die übrigen Pt-Metalle angegriffen, durch wiederholtes Schmelzen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Berzelius) oder Phosphorsäure oder deren sauren Salzen (Rose-Finkner, Handb. d. analyt. Chem. 6. Aufl. 1. 354; Jörgensen, J. pr. [2] 27. 433, 489) wird es gelöst, durch Schmelzen mit KOH,  $\text{KNO}_3$  oder BaO wird es oxydirt, doch ist dieses Rhodiumoxyd in Säuren unlösl. (Claus). H wird von Rh stark absorbiert. Von Wollaston wurde das Metall seiner grossen Härte wegen als Spitze bei Schreibfedern aus Edelmetall verwendet.

Aus den Lsgn. der Rh-Salze wird durch Ameisensäure, Zn, Fe, Hg, Cu, beim Erwärmen auch durch Alk. in alkalischer Lsg., aus einer auf  $100^\circ$  erw. Lsg. durch H schwarzes Rhodiummohr gefällt.  $\text{H}_2\text{S}$  fällt aus auf  $100^\circ$  erw. Lsg.  $\text{Rh}_2(\text{SH})_6$ , unlösl. in Schwefelalkali, aus einer kalten Lsg. ein in Schwefelalkalien lösl. Sulfür (Lecoq de Boisbaudran, C. r. 96. 152; B. 1888. 579), Schwefelammonium fällt erst beim Kochen, KOH,  $\text{NH}_3$  und Alkalikarbonate fallen in der Kälte gelbes  $\text{Rh}_2(\text{OH})_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ , unlösl. in Säuren, wlösl. in Alkalien, lösl. in überschüssigem  $\text{NH}_3$ . KJ fällt in der Kälte nach längerer Zeit, beim Erwärmen sofort schwarzbraunes Rhodiumjodid, Kalium- und Natriumnitrit fallen aus alkoholischer Lsg. Alkalirhodiumnitrit (Gibbs, Sill. Am. J. [2] 341; J. pr. 91. 171), konz. Essigsäure bei Gegenwart von KCN und beim Kochen rothes Rhodiumcyanid; Luteokobaltchlorid  $(\text{CO}_2 12\text{NH}_3)\text{Cl}_6$  fällt rothgelbes Luteokobaltrhodiumchlorid (Gibbs l. c.).

Zur Erkennung von geringen Mengen Rh neben anderen Metallen schmilzt man nach Bunsen's Flammenreaktionen die Substanz auf Pt-Blech mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die Schmelze gibt mit  $\text{H}_2\text{O}$  eine gelbe Lsg., die sich mit HCl roth färbt. Zur Nachweisung von kleinen Mengen Rh neben Pt-Metallen versetzt man die konz. neutrale Lsg. mit frischer Natriumhypochloritlsg., der gelbe Niederschlag ist nach geringem Zusatz von Essigsäure und längerem Schütteln mit orangegelber Farbe lösl., nach kurzer Zeit tritt jedoch erst Entfärbung und dann unter Abscheidung eines grauen Niederschlags himmelblaue Färbung ein (Demarcay, C. r. 101. 951; Ch. C. 1886. 5). Die Unlöslichkeit des Rh in allen Säuren, sowie des Rhodiumnatriumchlorids in  $\text{H}_2\text{O}$  liefert ebenfalls ein geeignetes Trennungsmittel. Claesson (J. pr. [2] 15. 193) benutzte zur Trennung des Rh von Pt, Pd, Ru, Ir, Os das verschiedene Verhalten gegen Aethylsulfid, Gibbs (Sill. Am. J. [2] 341; J. pr. 91. 171) trennt Rh von Ru mit Hilfe der in Alk. unlösl. Kaliumrhodiumnitrites.

AG. 103,71 und 104,34 (Berzelius, P. A. 13. 435); Seubert und Kobbé (A. 260. 314 bis 325) fanden durch Bestimmung des Metalls im Chloropurpureorhodiumchlorid  $\text{Rh}_3(\text{NH}_3)_{10}\text{Cl}_6$  das AG. 102,7; Claus (N. Petersb. Akad. Bull. 2. 158; 4. 453; J. pr. 85. 129) fand 104,19.

Clarke (Phil. M. [5] 12. 101) berechnet das Ag. zu 104,05; Meyer und Seubert zu 104,1; Jörgensen (J. pr. [2] 27. 433, 489) aus 5 Analysen des Chloropurpureorhodiumchlorids zu 103,01.

Rh ist zwei- und vierwerthig, gewöhnlich tritt aber die Gruppe  $\text{Rh}_2$  sechswerthig auf.

## Rhodium und Sauerstoff.

**Rhodiumoxydul**  $\text{RhO}$ ; MG. 120,06; mit 86,71 Rh, 13,29 O. Nach Claus (N. Petersb. akad. Bull. 2. 172; J. 1860. 207) durch Erhitzen von Rhodiumhydroxyd  $\text{Rh}_2(\text{OH})_6$ , nach Deville und Debray (A. ch. [3] 61. 83) durch Kupelliren einer Rhodiumbleilegierung und Ausziehen mit  $\text{HNO}_3$ . Wilm (Ber. 1882. 2225) erhielt es durch Glühen von fein vertheiltem Rh im Luftstrom. Metallisches, graues Pulver, indifferent gegen Säuren.

**Rhodiumoxyduloxyd** ( $2\text{RhO} \cdot \text{Rh}_2\text{O}_3$ )? entsteht beim Zersetzen von Rhodiumchlorürchlorid mit kochendem Alkali. Gallertartiges, braun-graues Hydrat, lösl. in überschüssiger Kalilauge (Berzelius, vergl. Claus, Beitr. 1864; J. 1865. 423; J. pr. 76. 24; 80. 282; 85. 129; J. 1862. 697).

**Rhodiumsesquioxyd**, Rhodiumoxyd  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ ; MG. 256,08; mit 81,30 Rh, 18,70 O, entsteht beim Erhitzen des Hydrates (Claus, Beitr. 68), des Nitrates im Pt-Tiegel bis zur völligen Zerstörung der Säure (Claus, N. Petersb. akad. Bl. 2. 173), durch Glühen von Natriumrhodiumchlorid mit einer O abgebenden Substanz (Frémy, A. ch. [3] 44. 385; J. 1855. 422), durch Schmelzen von Rh mit  $\text{BaO}_2$  und  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (Claus). Metallglänzende Krystallfasern, im O-Strom etwas flüchtig; entwickelt aus Chlorwasser O (Frémy, A. ch. ph. [3] 44. 385).

**Rhodiumsesquihydroxyd**  $\text{Rh}_2(\text{OH})_6$  mit 67,17 Rh, 15,45 O, 17,38  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus wässriger Natriumrhodiumchloridlsg. mit überschüssigem KOH (Claus, Beitr. 1854. 21). Im feuchten Zustand schwarz und gallertartig, nach dem Trocknen poröse, graue, metallglänzende Stücke (Claus, N. Petersb. akad. Bull. 2. 171); unlösl., färbt HCl schwach roth.

$\text{Rh}_2(\text{OH})_6 + 2\text{H}_2\text{O}$  mit 60,19 Rh, 13,85 O, 25,96  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus Natriumrhodiumchloridlsg. mit nicht überschüssigem KOH, beim Eindampfen des gleichen Rh-Salzes mit nicht überschüssigem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Claus, Beitr. 1854. 67). Hellgelbes Pulver, in feuchtem Zustande lösl. in konz. Kalilauge und in Säuren, nicht in Bor-, Phosphor-, Wein- und Blausäure (Claus l. c., N. Petersb. akad. Bull. 2. 174), auch lösl. in sauren Alkalioxalaten (Leidié, C. r. 107. 234).

**Rhodiumdioxyd**  $\text{RhO}_2$ ; MG. 136,02; mit 76,53 Rh, 23,47 O entsteht durch wiederholtes Schmelzen von pulvrigem Rh mit KOH und  $\text{KNO}_3$ ; braunes Pulver, unlösl. in Säuren und siedender Kalilauge, wird erst bei hoher Hitze von H langsam reduziert (Claus, Beitr. 1854. 65).

**Rhodiumhydrodioxyd**  $\text{RhO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  mit 60,54 Rh, 18,57 O, 20,89  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Einleiten von Cl in Lsg. von Rhodiumhydroxyd in sehr konz. Kalilauge. Grünes Pulver, in HCl nach langem Behandeln

mit Cl mit tief blauer, sonst mit grünblauer Farbe lösl. (Claus, N. Petersb. akad. Bull. 2. 177).

**Rhodiumsäure** (?). Der durch Einleiten von Cl in die Lsg. des Rhodiumhydroxydes in konz. Kalilauge erhaltene flockige, blaue Niederschlag enthält rhodiumsaures Kalium (Claus l. c.).

## Rhodium und Chlor.

**Rhodiumchlorür**  $\text{RhCl}_2$ ; MG. 174,84; mit 59,54 Rh, 40,46 Cl entsteht beim Behandeln von Rhodiumhydroxydul (?) mit HCl (Berzelius, A. 13. 437); graurothes bis schmutzigviolett Pulver, das gelindes Erhitzen verträgt. Durch Glühen von Rhodiumsulfür im Cl-Strom (Fellenberg, Gmel.-Kraut, Hdb. 6. Aufl. III. 1268, 1274, 1275). Von Claus und Leidié wird die Existenz des Chlorürs in Abrede gestellt (Claus, Beitr. 1854; J. 1855. 423; Leidié, C. r. 106. 1076; Chem. Centr. 1888. 1176).

**Rhodiumchlorid**  $\text{Rh}_2\text{Cl}_6$ ; MG. 420,42; mit 49,2 Rh, 50,8 Cl entsteht beim Erhitzen der kryst. Verbindung des Rh mit Sn bei  $440^\circ$  im Cl-Strom (Leidié l. c.); beim Glühen von Chloropurpureochlorid (Jörgensen, J. pr. [2] 27. 433); von feinvertheiltem Rh im Cl-Strom (Claus l. c.); hellrothes Krystallpulver, unlösl. in konz. HCl oder Königswasser, färbt sich mit konz. KOH längere Zeit gekocht gelb.

Wasserhaltiges  $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 + 8\text{H}_2\text{O}$  mit 36,92 Rh, 37,66 Cl und 25,42  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Lösen von alkalifreiem Hydroxyd in HCl (Claus, N. Petersb. akad. Bull. 2. 180), aus Kaliumrhodiumchlorid mit Kieselfluorwasserstoffsäure (Berzelius, B. 13. 437); amorphe, dunkelrothe, glasartige Masse, verliert bei starkem Erhitzen kein Cl. zerfliesslich, in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. leicht, in Ae. unlösl.

**Kaliumrhodiumchloride.**  $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$  mit 39,47 KCl, 55,76  $\text{Rh}_2\text{Cl}_6$  und 4,77  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Glühen von 1 Thl. Rh mit 1 Thl. KCl im Cl-Strom, aus Natriumrhodiumchlorid-Lsg. und KCl (Berzelius l. c.; Gmelin-Kraut, III. 1274; Claus, Beitr. 72); starkglänzende, klare, dunkelrothe, nadelförmige Prismen, wird beim Aufbewahren über Phosphorpentoxyd bald heller roth und trübe (Seubert und Kobbé, B. 1890. 2557).

$\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$  mit 36,04 KCl, 50,91  $\text{Rh}_2\text{Cl}_6$  und 13,05  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht bei freiwilligem Verdunsten einer mit konz. KCl-Lsg. versetzten Lsg. von Rhodiumchlorid (Claus, Beitr. 72). Dunkelrothe, triklone Prismen, verliert an der Luft  $3\text{H}_2\text{O}$ .

**Natriumrhodiumchlorid**  $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{NaCl} + 18\text{H}_2\text{O}$  entsteht wie das K-Salz aus 1 Thl. Rh und 2 Thln. NaCl. Nach Wollaston rhombische Säulen von  $75^\circ$  Kantenwinkel, nach Descotils Octaëder (Gmelin-Kraut, III. 1275). Grosse, starkglänzende, tiefkirschrothe, ins Schwärzliche spielende, triklone Prismen, lösl. in 1,5 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ , unlösl. in Alk., verwittert leicht und schmilzt bei  $50^\circ$  im Krystallwasser (Berzelius, A. 13. 437; Claus, Beitr. 1854. 69; Leidié, C. r. 106. 1076; Ch. C. 1888. 825).

**Ammoniumrhodiumchlorid**  $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$  mit 31,87  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 62,77  $\text{Rh}_2\text{Cl}_6$  und 5,36  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Erhitzen von

$\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$  (s. u.) (Claus, Beitr. 1854. 73). Lange, schwarzrothe, sehr glänzende, vierseitige Säulen, im durchfallenden Licht granatroth, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., in Alk. unlösl. (Vauquelin, A. ch. 93. 204; Claus l. c.; Wilm, B. 1883. 3033). Leidié (C. r. 106. 1076; 107. 224) vermochte das Salz nicht darzustellen.

$\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$  mit 31,04  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 61,13  $\text{Rh}_2\text{Cl}_6$  und 7,83  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Mischen von wässerigem Natriumrhodiumchlorid mit konz.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. Man lässt an einem warmen Orte kryst., kann auch vor dem Versetzen mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  das  $\text{NaCl}$  durch rauchende  $\text{HCl}$  ausfällen (Claus, Beitr. 1854. 71; J. 1855. 423; Leidié l. c.; Wilm, B. 1883. 1033); gleicht dem Na-Salze, vierseitige, rhombische Säulen (Kefenstein, P. A. 90. 281), verliert an trockener Luft  $\text{H}_2\text{O}$  ohne zu verwittern. In  $\text{H}_2\text{O}$  wlösl., in Alk. unlösl.

**Baryumrhodiumchlorid**  $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 3\text{BaCl}_2$  entsteht beim Erhitzen von  $\text{BaCl}_2$  im Cl-Strom (Bunsen, A. 146. 276).

**Bleirhodiumchlorid**  $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 3\text{PbCl}_2$  wird aus Alkalimetallrhodiumchlorid durch Bleiacetat hellrosenroth gefällt (Claus, Beitr. 1854; J. 1855. 423).

**Rhodiumchlorürchlorid**  $\text{Rh}_2\text{Cl}_5(?)$  entsteht durch Glühen von Rh im Cl-Strom (Berzelius, A. 13. 437).

## Rhodium und Jod.

**Rhodiumjodid**  $\text{Rh}_2\text{J}_6(?)$  mit 21,3 Rh und 78,7 J entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellnng von Jodopurpureorhodiumjodid als schwarze Masse (Jörgensen, J. pr. 27. 468); durch Füllen von Rhodium-Lsg. mit KJ (Claus, Beitr. 1854).

## Rhodium und Schwefel.

**Rhodiumsulfür**  $\text{RhS}$ ; MG. 136,08 [mit 76,50 Rh und 23,50 S entsteht beim Erhitzen von Rh in S-Dampf (Berzelius, Gmelin-Kraut, III. 1267), durch Weissglühen von Ammoniumrhodiumchlorid mit S (Vauquelin, A. ch. 88. 167; Schw. 12. 265), durch Füllen von Natriumrhodiumchlorid-Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  (Fellenberg, P. A. 50. 63; Gibbs, J. pr. 91. 171). Durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Rh mit 20 bis 30 Thln. Pyrit, Ausziehen der Masse mit  $\text{HCl}$  und starkes Erhitzen (Debray, C. r. 97. 1333), durch Füllen von Rh-Lsg. mit  $\text{H}_2\text{S}$ , Lösen des erhaltenen Niederschlags in Schwefelammonium und Füllen durch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Lecoq de Boisbaudran, C. r. 96. 152; B. 1883. 579); geschmolzen eine blauweisse, metallische Masse, verliert beim Erhitzen an der Luft sämmtlichen S und ist unlösl. in Säuren.

**Rhodiumsesquisulfid**  $\text{Rh}_2\text{S}_3$ ; MG. 304,14 mit 68,46 Rh und 31,54 S entsteht beim Erhitzen von trockenem Rhodiumsesquichlorid in  $\text{H}_2\text{S}$  auf  $360^\circ$ , durch ungenügendes Füllen einer auf  $100^\circ$  erh. Rh-Lsg. mit  $\text{H}_2\text{S}$  (Leidié, C. r. 106. 1553; Ch. C. 1888. 962), schwärz-

liche, kryst. Blätter, in Königswasser und Br lösl., nicht in Schwefelalkalien und Säuren, zersetzt sich selbst bei Eisenschmelzhitze nicht vollständig.

**Kaliumrhodiumsulfid.** Der aus Rh-Lsg. durch  $\text{H}_2\text{S}$  gefällte Niederschlag löst sich in wässrigem Schwefelkalium (Berzelius l. c.).

**Rhodiumsulfhydrat**  $\text{Rh}_2(\text{SH})_6$  wird bei  $100^\circ$  aus Rh-Lsg. durch überschüssigen  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt (Leidié l. c.); voluminös, braunschwarz, gibt beim Erhitzen mit viel  $\text{H}_2\text{O}$  im zugeschmolzenen Rohre auf  $100^\circ$   $\text{Rh}_2\text{S}_3$ .

**Rhodiumsulfat**  $\text{Rh}_2(\text{SO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  mit 37,48 Rh, 8,59 O, 33,48  $\text{SO}_2$  und 19,45  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Lösen des gelben Hydroxyds in  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ; undeutlich kryst., fast weiss, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , nicht in Alk., entwickelt beim Erhitzen  $\text{SO}_2$ .

**Kaliumrhodiumsulfat**  $\text{Rh}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Erwärmen von Kaliumrhodiumchlorid mit viel überschüssigem, saurem Kaliumsulfat; weisses Krystallpulver, zersetzt sich erst weit über  $220^\circ$  und wird dabei dunkler, bei Glühhitze grau, entwickelt  $\text{SO}_2$  und hinterlässt Rh und  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . In  $\text{H}_2\text{O}$  fast unlösl., in Säuren schwerlösl.

**Natriumrhodosulfat**  $4\text{RhSO}_3 \cdot 6\text{Na}_2\text{SO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ . Zur Darstellung wird reines Rh mit NaCl gemengt, im Cl-Strom aufgeschlossen, die Lsg. durch Einleiten von HCl vom grössten Theil NaCl befreit und das Filtr. nach Bunsen (A. 146. 279) mit einem grossen Ueberschuss einer ges. Natriumbisulfat-Lsg. versetzt. Die rothe Flüss. scheidet nun beim Erwärmen einen voluminösen Niederschlag aus. Blassgelbes Pulver, mit einem Stich ins Grünliche; in  $\text{H}_2\text{O}$  wlösl., beim Erwärmen mit  $\text{HNO}_3$  llösl. unter Entwicklung von  $\text{SO}_2$  (Seubert und Kobbé, B. 1890. 2558).

**Rhodiumoxydulsulfat**  $\text{RhSO}_4(?)$  entsteht beim Glühen des Oxydsalzes an der Luft oder durch Erhitzen des Hydroxyds mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Berzelius, Ann. Phil. 3. 252; Schw. 22. 317; K. Sv. Vetensk. Akad. Handl. 1828. 25; P. A. 13. 427); schwarzes Pulver, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Säuren, gibt an KOH einen Theil der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ab (Berzelius l. c.).

**Rhodiumsulfat**  $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ ; MG. 711,58 mit 29,26 Rh, 6,74 O, 33,68  $\text{SO}_3$  und 30,32  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Erhitzen von Rhodiumsulfid mit rauchender  $\text{HNO}_3$  (Berzelius l. c.; Gmelin-Kraut, III. 1268), durch Lösen des gelben Hydroxyds in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Abdampfen und Entfernen der überschüssigen Säure mit Alk. (Claus, N. Petersb. akad. Bull. 2. 181). Kryst., weiss, ins Citronengelbe spielend, schmeckt sauer zusammenziehend. Nach Leidié (C. r. 107. 234; Ch. C. 1888. 1167) bei  $440^\circ$  getrocknet, ziegelrothe, hygroscopische Masse, die weder Doppelsulfate noch Alaune bildet und, mit grossem Ueberschuss von  $\text{H}_2\text{O}$  gekocht, basisches Sulfat  $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Rh}_2\text{O}_3$  bildet.

**Kaliumrhodiumsulfat**  $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$  entsteht beim Mischen der Lsg. von 1 Thl.  $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$  und 3 Thln.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}$  als hellgelbe, amorphe Masse (Claus, Beitr. 1854. 24). Ein unlösl. Salz entsteht beim Verdampfen einer Lsg. von Rhodiumkaliumcyanid mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zur Trockne als feines, gelbes Krystallpulver (Claus, N. Petersb. akad. Bull. 2. 182).

**Natriumrhodiumsulfat**  $\text{Rh}_2\text{Na}_2(\text{SO}_4)_4$  entsteht bei Behandlung von Natriumrhodosulfid mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Bunsen, A. 146. 265 und 281); feinkörniges Pulver von Lachsfarbe, in  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  und Königswasser unlösl., zersetzt sich nicht bei  $250^\circ$ , zerfällt beim Glühen in Rh und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Bunsen l. c.; Leidié, C. r. 107. 236; Seubert und Kobbé, B. 1890. 2560).

## Rhodium und Stickstoff.

**Rhodiumnitrit**  $\text{Rh}(\text{NO}_2)_2$ (?) nur in Verbindung mit Alkalinitriten bekannt.

**Kaliumrhodiumnitrit**  $\text{K}_6\text{Rh}_2(\text{NO}_2)_{12}$  entsteht beim Erhitzen einer Rhodiumchlorid-Lsg. mit Kaliumnitrit (Claus, Russ. Zeitschr. Pharm. 1. 303; J. 1863. 697) als orangegelbes, kryst. Pulver, wösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , aus dieser Lsg. durch Alk. fällbar, lösl. in  $\text{HCl}$  und überschüssigem  $\text{KNO}_3$ , letztere Lsg. färbt sich mit  $\text{NH}_4\text{HS}$  schön dunkelroth (Claus l. c.; Gibbs, Sill. Am. J. [2] 34. 346; J. 1863. 291; Leidié, C. r. 111. 106 bis 109).

**Natriumrhodiumnitrit**  $\text{Na}_6\text{Rh}_2(\text{NO}_2)_{12}$  entsteht aus Natriumrhodiumchlorid mit Natriumnitrit (Gibbs, Sill. Am. J. [2] 34. 341; J. pr. 91. 171); weissgelbes Pulver, unlösl. in kaltem, wösl. in kochendem  $\text{H}_2\text{O}$ ; wird von konz.  $\text{HCl}$  sehr langsam, von  $\text{HNO}_3$  schnell und vollständig zersetzt (Lang, K. Sv. Vetensk. Akad. Handl. N. F. 5. 7. 5; Leidié l. c.).

**Baryumrhodiumnitrit**  $\text{Rh}_2(\text{NO}_2)_6 \cdot 3\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  entsteht beim Erhitzen einer Lsg. von Baryumrhodiumchlorid mit überschüssigem Baryumnitrit; weisses Pulver aus mikroskopischen, regulären Kryst., wösl. in kaltem, leichter in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  (Gmelin-Kraut, Hdb. III. 1276).

**Rhodiumnitrat**  $\text{Rh}_2(\text{NO}_3)_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ ; MG. 652,45 mit 31,97 Rh, 7,36 O und 60,67 ( $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ) entsteht beim Lösen von Hydroxyd in  $\text{HNO}_3$ . Das aus  $\text{Rh}_2(\text{OH})_6$  erhaltene Nitrat ist roth, nicht kryst., wird durch Cu und Hg, nicht durch Ag gefällt (Wollaston, Gmelin-Kraut III. 1269; Phil. Transact. 1804. 419); das Nitrat aus  $\text{Rh}_2(\text{OH})_6 + 2\text{H}_2\text{O}$  ist dunkelgelb, gummiartig, sehr hygroskopisch, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., nicht in Alk. (Claus, N. Petersb. akad. Bull. 2. 185).

## Rhodiumbasen.

Die den Kobalt- und Chrombasen analogen Verbindungen, bezw. deren Salze, sind weiss oder schwach gelb, in  $\text{H}_2\text{O}$  oder Säuren mehr oder weniger lösl. Die entsprechenden Hydrate, nur in wässriger Lsg. bekannt, besitzen den Charakter starker Basen. Man unterscheidet drei Reihen von Salzen: Purpureo-, Roseo- und Luteosalze (Jørgensen, J. pr. [2] 25. 346, 418; 27. 433 bis 489; 29. 409; 34. 394; Blomstrand, J. pr. 27. 189; Gibbs und Genth, Sill. Am. J. [2] 25. 248; J. 1858. 214; Berzelius, A. 13. 437; Claus, N. Petersb. akad. Bull. 13. 97; J. pr. 63. 92; Jørgensen, J. pr. 42. 209 bis 221; 45. 274).

1. **Purpureorhodiumsalze**  $(\text{Rh}_2 \cdot 10\text{NH}_3)\text{R}_6^{\text{I}}$ .

**Chlorpurpureorhodiumhydroxyd**  $(\text{Rh}_2 \cdot 10\text{NH}_3)\text{Cl}_2(\text{OH})_4$  entsteht aus der entsprechenden Cl-Verbindung durch frisch gefälltes  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Nur in Lsg. bekannt (Jörgensen l. c.).

**Chlorpurpureorhodiumchlorid**  $(\text{Rh}_2 \cdot 10\text{NH}_3)\text{Cl}_6$  entsteht beim Lösen von Rhodiumzink in Königswasser und Versetzen der Lsg. mit  $\text{NH}_3$  bis zum Wiederauflösen des entstandenen Niederschlages; kleine, gelbliche, diamantglänzende, rhombische Kryst., mit dem entsprechenden Co-Salz isomorph. In 179 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  von  $14^\circ$  lösl., leichter in heissem  $\text{H}_2\text{O}$ , nicht in Alk., unlösl. in heisser  $\text{HCl}$ , zersetzt sich nicht bei  $190^\circ$ , wird in saurer Lsg. von  $\text{Zn}$  schnell zersetzt, von Oxydationsmitteln nicht angegriffen.  $\text{HBr}$  fällt Chlorpurpureorhodiumbromid  $(\text{Rh}_2 \cdot 10\text{NH}_3)\text{Cl}_2\text{Br}_4$ ,  $\text{KJ}$  Chlorpurpureorhodiumjodid  $(\text{Rh}_2 \cdot 10\text{NH}_3)\text{Cl}_2\text{J}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  fällt  $[(\text{Rh}_2 \cdot 10\text{NH}_3)\text{Cl}_2](\text{NO}_3)_4$ , Siliciumfluorwasserstoffsäure fällt  $[(\text{Rh}_2 \cdot 10\text{NH}_3)\text{Cl}_2](\text{SiF}_6)_2$ . Bildet mit Wasserstoffplatinchlorid, Natriumquecksilberchlorid, Kaliumquecksilberjodid, Natriumrhodiumchlorid Doppelsalze.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  fällt farblose Nadeln des Dithionats,  $\text{NH}_4\text{HS}$  erst nach Zusatz von Alk. einen noch nicht hinreichend untersuchten, orangefarbenen Niederschlag. Das saure Sulfat  $[(\text{Rh}_2 \cdot 10\text{NH}_3)\text{Cl}_2](\text{SO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht aus 1 Thl. Chlorid und 3 Thln. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , als schwefelgelbe, glänzende Prismen, das neutrale Sulfat  $[(\text{Rh}_2 \cdot 10\text{NH}_3)\text{Cl}_2](\text{SO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  bei Neutralisation des Hydroxydes mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Jörgensen l. c.; Topsoë, J. pr. 27. 433).

**Brompurpureorhodiumbromid**  $(\text{Rh}_2 \cdot 10\text{NH}_3)\text{Br}_6$  entsteht beim Lösen von Rhodiumzink in  $\text{HBr}$ , beim Erhitzen von Roseorhodiumhydrat mit der zweifachen Menge  $\text{HBr}$  auf dem Wasserbade, beim Digeriren von Chlorpurpureorhodiumchlorid mit konz.  $\text{HBr}$  nach vorangegangener Lsg. in 7% iger Natronlauge; hellgelbe, rhombische Kryst., in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., nicht in Alk. und verd.  $\text{HBr}$ . Aus der wässrigen Lsg. fällt  $\text{HCl}$  das Chlorid,  $\text{KJ}$  dunkelgelbe, trikline Kryst. des Bromjodids, verd.  $\text{HNO}_3$  hellgelbes Nitrat  $[(\text{Rh}_2 \cdot 10\text{NH}_3)\text{Br}_2](\text{NO}_3)_4$ , Kieselfluorwasserstoffsäure glänzende, gelbe Blättchen des Silicofluorids  $[(\text{Rh}_2 \cdot 10\text{NH}_3)\text{Br}_2](\text{SiF}_6)_2$ . Wasserstoffplatinchlorid, Natriumquecksilberchlorid, Natriumquecksilberbromid liefern Doppelsalze, verhält sich gegen Kaliumchromat, Natriumdithionat etc. wie das Chlorosalz (Jörgensen, Topsoë l. c.).

**Jodpurpureorhodiumsalze**  $[(\text{Rh}_2 \cdot 10\text{NH}_3)\text{J}_2]\text{R}_6^{\text{I}}$  entsprechen den Chlor- und Bromderivaten:

Chlorid  $[(\text{Rh}_2 \cdot 10\text{NH}_3)\text{J}_2]\text{Cl}_4$ ,  
 Jodid  $(\text{Rh}_2 \cdot 10\text{NH}_3)\text{J}_6$ ,  
 Nitrat  $[(\text{Rh}_2 \cdot 10\text{NH}_3)\text{J}_2](\text{NO}_3)_4$ ,  
 Silicofluorid  $[(\text{Rh}_2 \cdot 10\text{NH}_3)\text{J}_2](\text{SiF}_6)_2$ ,  
 Sulfate  $[(\text{Rh}_2 \cdot 10\text{NH}_3)\text{J}_2](\text{SO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  und  
 $[(\text{Rh}_2 \cdot 10\text{NH}_3)\text{J}_2](\text{SO}_4)_2$

(Jörgensen, Topsoë l. c.).

**Nitratpurpureorhodiumsalze**  $[(\text{Rh}_2 \cdot 10\text{NH}_3)(\text{NO}_3)_2]\text{R}_6^{\text{I}}$ . Das Nitrat entsteht beim Sättigen von Rhodiumhydroxydammoniak mit  $\text{HNO}_3$  und Abdampfen (Claus); neutrale, weisse Kryst. mit einem Stich ins Gelbliche, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , nicht in Alk. (Gmelin-Kraut, Handb. III. 1272). Aus der Lsg. fällt  $\text{HCl}$  weisses Chlorid, Wasserstoffplatin-

chlorid hellgelbe, mikroskopische Nadeln, Kaliumdichromat einen orange-gelben Niederschlag (Jörgensen, J. pr. 31. 49).

**Nitritopurpureorhodiumhydroxyd**, **Xanthorhodiumhydroxyd**  $[(\text{Rh}_2 \cdot 10 \text{NH}_3)(\text{NO}_2)_2](\text{OH})_4$  entsteht beim Behandeln des entsprechenden Chlorids mit frisch gefälltem  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Nur in Lsg. bekannt, stark basisch.

**Nitritopurpureorhodiumchlorid**  $[(\text{Rh}_2 \cdot 10 \text{NH}_3)(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}_4$  entsteht aus dem entsprechenden Nitrat durch Behandeln mit  $\text{HCl}$  und Alk.; gelblichweisse, kleine Octaëder, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., wird beim Kochen mit  $\text{NaOH}$  zersetzt (Jörgensen l. c.).

**Nitritopurpureorhodiumbromid**  $[(\text{Rh}_2 \cdot 10 \text{NH}_3)(\text{NO}_2)_2]\text{Br}_4$  entsteht aus dem Nitrat durch Behandeln mit  $\text{HBr}$ : kryst., weisser Niederschlag (Jörgensen l. c.).

**Nitritopurpureorhodiumsulfat**. Saures Salz  $[(\text{Rh}_2 \cdot 10 \text{NH}_3)(\text{NO}_2)_2](\text{SO}_4)_2 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht aus dem Chlorid und kalter, konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; lange, farblose Nadeln.

**Normales Salz**  $[(\text{Rh}_2 \cdot 10 \text{NH}_3)(\text{NO}_2)_2](\text{SO}_4)_2$  wird aus dem sauren Sulfat durch Alk. abgeschieden; lange, breite, farblose, glänzende Nadeln (Jörgensen l. c.).

**Nitritopurpureorhodiumnitrat**  $[(\text{Rh}_2 \cdot 10 \text{NH}_3)(\text{NO}_2)_2](\text{NO}_3)_4$  entsteht beim Erhitzen von 5 g Chloropurpureorhodiumchlorid mit 50 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  und 30 ccm 7%iger Natronlauge bis zur Lsg., Versetzen der erkalteten Lsg. mit Natriumnitrit und verd.  $\text{HNO}_3$ . Weisses Krystallpulver, schwerl. in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , leicht in konz.  $\text{HNO}_3$  und heissem  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Lsg. gibt beim Kochen mit konz.  $\text{HNO}_3$  salpetrige Säure, mit verd.  $\text{HCl}$  Stickstoffoxychloride (Jörgensen l. c.).

**Nitritopurpureorhodiumsilicofluorid**  $[(\text{Rh}_2 \cdot 10 \text{NH}_3)(\text{NO}_2)_2](\text{SiF}_6)_2$  entsteht beim Behandeln einer Nitrat-Lsg. mit Siliciumfluorwasserstoffsäure; Niederschlag aus weissen, seideglänzenden, mikroskopischen Tafeln (Jörgensen l. c.).

## II. Roseorhodiumsalze $(\text{Rh}_2 \cdot 10 \text{NH}_3)\text{R}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

**Roseorhodiumhydroxyd**. **Rhodiumoxydhydrat ammoniak**  $(\text{Rh}_2 \cdot 10 \text{NH}_3)(\text{OH})_6 + 2 \text{H}_2\text{O}$  entsteht bei mehrtägigem Digeriren des Chlorochlorids mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  (Claus, Beitr. 1854. 85), durch längeres Erhitzen des Chloropurpureohydrates auf dem Wasserbade und Behandeln mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  (Jörgensen, J. pr. 34. 394); gelbliche Salzmasse, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., reagiert stark alkalisch (Claus l. c.).

**Roseorhodiumchlorid**  $(\text{Rh}_2 \cdot 10 \text{NH}_3)\text{Cl}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  aus der Base mit konz.  $\text{HCl}$  (Jörgensen).

**Roseorhodiumbromid**  $(\text{Rh}_2 \cdot 10 \text{NH}_3)\text{Br}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  aus einer Lsg. von Roseonitrat oder einer kochenden Lsg. des Chloropurpureochlorides in  $\text{NaOH}$  mit konz.  $\text{HBr}$ ; kleine, blassgelbe Octaëder oder sechseckige Tafeln, in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl.; wird durch Natriumplatinbromid zinnoberröth gefällt (Jörgensen).

**Roseorhodiumsulfat**  $(\text{Rh}_2 \cdot 10 \text{NH}_3)(\text{SO}_4)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  aus der Base und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Claus l. c.); grosse, gelblichweisse, prismatische Kryst., zersetzt sich nicht bei  $180^\circ$  (Claus); weisses, kryst. Pulver, in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., in warmem lösl. und aus dieser Lsg. in grossen, quadratischen Prismen anschliessend (Jörgensen).

**Roseorhodiumnitrat**  $(\text{Rh}_2 \cdot 10 \text{NH}_3)(\text{NO}_3)_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  aus der Base und verd.  $\text{HNO}_3$ ; weisser, glänzender Niederschlag, in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  ziemlich lösl.



**Roseorhodiumnitratplatinchlorid**  $(\text{Rh}_2 \cdot 10\text{NH}_3)(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{PtCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wird aus der Nitrat-Lsg. durch Platinchlorid in orangegelben Prismen gefällt (Jörgensen l. c.).

**Roseorhodiumorthophosphat**  $(\text{Rh}_2 \cdot 10\text{NH}_3)(\text{HPO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ? aus dem Hydrat mit 10% Phosphorsäure; hellgelbe Kryst., in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., leichter in heissem (Claus, Jörgensen).

**Roseorhodiumnatriumpyrophosphat**  $(\text{Rh}_2 \cdot 10\text{NH}_3)(\text{P}_2\text{O}_7\text{Na})_2 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$  wird aus der mit HCl neutralisirten Lsg. des Hydrates durch Natriumpyrophosphat als schneeweisser, seideglänzender Niederschlag gefällt.

**Roseorhodiumkarbonat**  $(\text{Rh}_2 \cdot 10\text{NH}_3)_3(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  aus dem Hydrat und  $\text{CO}_2$ ; weisse, luftbeständige Kryst. (Claus, Beitr. 1854. 85).

**Roseorhodiumkobaltcyanid**  $(\text{Rh}_2 \cdot 10\text{NH}_3)\text{Co}_2(\text{CN})_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  aus einer mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  etwas übersättigten Lsg. des Hydrates mit Kobaltcyanid; blassgelbe, luftbeständige, kleine Kryst.

III. **Luteorhodiumsalze.** **Luteorhodiumchlorid**  $(\text{Rh} \cdot 6\text{NH}_3)\text{Cl}_3$  entsteht beim Erhitzen von Chloropurpureorhodiumchlorid mit konz.  $\text{NH}_3$  auf 100 bis 102°; diamantglänzende, leicht verwitternde Kryst. (Jörgensen, J. pr. 44. 48).

**Luteorhodiumsulfat**  $(\text{Rh} \cdot 6\text{NH}_3)_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , farblose, diamantglänzende Nadeln (Jörgensen l. c.).

**Luteorhodiumnitrat**  $(\text{Rh} \cdot 6\text{NH}_3)(\text{NO}_3)_3$ . Durch Erhitzen von Natriumroseorhodiumchlorid auf 110° und Behandeln mit  $\text{H}_2\text{O}$  und verd.  $\text{HNO}_3$ ; schneeweisses, aus quadratischem Tafeln bestehendes Pulver, in 48 bis 49 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. (Jörgensen l. c. und 44. 63 bis 66).

**Luteorhodiumorthophosphat**  $(\text{Rh} \cdot 6\text{NH}_3)_3 \cdot \text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Jörgensen l. c.).

**Luteorhodiumnatriumpyrophosphat**  $(\text{Rh} \cdot 6\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Na}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 23\text{H}_2\text{O}$  (Jörgensen l. c.).

## Rhodium und Phosphor.

**Rhodiumphosphate.** Basisches Salz  $2\text{Rh}_2(\text{PO}_4)_3 + 2\text{Rh}_2\text{O}_3 + 32\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Erhitzen von Rhodiumsesquioxydhydrat mit konz. Phosphorsäure, beim Schmelzen dieser Säure mit Rh bei Glühhitze (Fischer, P. A. 18. 257; Claus, N. Petersb. akad. Bull. 2. 187); unlösl., liefert mit H geglüht Phosphorrhodium.

Normales Salz  $\text{Rh}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; MG. 505,36 mit 41,18 Rh, 9,47 O, 28,03  $\text{P}_2\text{O}_5$  und 21,32  $\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich aus der Mutterlauge des vorigen beim Eindampfen bis zur Syrupdicke pulverig aus; unlösl. in Alk.

## Rhodium und Arsen.

**Arsenorhodium.** Durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle erhält man ein Gemenge, das beim Glühen an der Luft As verliert und sprödes Rh hinterlässt (Wollaston, Phil. Transact. 1804. 419; A. Gehl, 5. 175).

## Rhodium und Wismuth.

**Wismuthrhodium.** 1 Thl. Rh gibt mit 3 Thln. Bi zusammengeschmolzen eine in Königswasser unlösl. Legirung (Wollaston l. c.).

## Rhodium und Kohlenstoff.

**Rhodiumsesquicyanid**  $\text{Rh}_2(\text{CN})_6$ ; MG. 364,08 mit 57,18 Rh und 42,82 CN entsteht beim Kochen von Kaliumrhodiumcyanid mit konz. Essigsäure (Martius, A. 107. 373) als karminrothes Pulver.

**Kaliumrhodiumcyanid**  $\text{Rh}_2(\text{CN})_6 \cdot 6\text{KCN}$  mit 48,28  $\text{Rh}_2(\text{CN})_6$  und 51,72 KCN entsteht beim Schmelzen von 1 Thl. Rhodiumammoniumchlorid mit 1,5 Thln. KCN, Auslaugen mit heissem  $\text{H}_2\text{O}$  und Krystallisiren (Claus, A. 107. 129; Beitr. 1854; J. 1855. 444), durch Glühen von fein vertheiltem Rh mit Ferrocyankalium (Martius, A. 117. 373); vierseitige, trikline, farblose, durchsichtige, luftbeständige Kryst., in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., unlösl. in Alk. Beim Versetzen mit HCl wird kein Rhodiumcyanwasserstoff gebildet (Claus).

## Rhodiumlegirungen.

**$\text{Rh}_2\text{Sn}_3$**  durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. fein vertheiltem Rh mit 30 bis 50 Thln. Sn und darauffolgendes Behandeln mit HCl; bei 0° metallglänzende Kryst., die durch konz. HCl in schwarze, graphitähnliche Schuppen verwandelt werden (Debray, A. ch. [3] 61. 83).

**Rh und Zn.** Fein vertheiltes Rh löst sich leicht in schmelzendem Zn unter starker Wärmeentwicklung (Deville und Debray, A. ch. [3] 56. 418); nach Bunsen (A. 146. 278) beschleunigt man die Lsg. durch Aufstreuen von etwas  $\text{NH}_4\text{Cl}$  auf das schmelzende Zn. Behandelt man die Legirung mit HCl und erh. im Vakuum auf 400°, so verpufft sie und wird in Königswasser unlösl.;  $\text{HNO}_3$  verstärkt die Verpuffung.

**Rh und Pb.** 3 Thle. Pb verbinden sich mit 1 Thl. Rh beim Zusammenschmelzen unter Licht- und Wärmeentwicklung. Nach dem Behandeln mit  $\text{HNO}_3$  erhält man glänzende Kryst. und eine schwarze Masse. Letztere enthält O-Verbindungen des N und verpufft bei 400°, bringt explosive Gasgemenge zur Entzündung (Deville und Debray, C. r. 104. 1470, 1577; B. 1887. 454; C. r. 44. 1101).

**Rh und Cu.** Eine durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Rh und 3 Thln. Cu erhaltene Legirung wird vollständig von  $\text{HNO}_3$  gelöst (Wollaston l. c.; Gmelin-Kraut, Hdb. 6. Aufl. III. 1278).

**Rh und Ag,** leicht dehnbare, schmelzbare Legirung (Wollaston l. c.).

**Rh und Fe.** Stahl erhält durch 1 bis 2% Rh grössere Härte. Die Legirung aus gleichen Theilen Stahl und Rh zeigt SG. 9,176,

schöne Farbe und sehr glatte, nicht anlaufende Oberfläche (Faraday und Stodart, Gilb. A. 66. 197).

**Rh und Au** findet sich in der Natur als Rhodiumgold, sprödes Mineral mit 34 bis 43% Rh (Del Rio, A. ch. 29. 137), dessen Existenz Naumann bezweifelt (Naumann, Elemente der Mineralogie. 1885. 311). Mit 4 bis 5 Thln. Au zusammengesmolzen liefert Rh eine goldfarbene, sehr dehbare, schwer schmelzbare und in Königswasser unlösl. Legirung (Wollaston l. c.).

**Rh und Pt.** Die Legirung mit 30% Rh ist leichter schmelzbar, als reines Rh, lässt sich gut bearbeiten und wird von Königswasser nicht angegriffen (Deville und Debray, C. r. 44. 1101; J. 1857. 260).

Stavenhagen.

## Palladium.

Pd; AG. 106,35; W. 2 und 4.

Geschichtliches. 1803 von Wollaston entdeckt.

Vorkommen. Fehlt nie im Platinerz; gediegen in einzelnen Körnern, gemengt mit Platinerz, in Brasilien; kleine Mengen von Pd sind neben Au und Selenblei am Harz zu Tilkerode gefunden. Eine Legirung von Pd mit Au (und auch etwas Ag) findet sich im brasilianischen Goldsande. Nach Roessler (A. 180. 240) enthält das meiste Blicksilber kleine Mengen von Pd.

Darstellung. 1. *Aus Platinerz.* Nach v. Schneider (A. Suppl. 5. 264) wird die Lsg. der Platinmetalle in Königswasser sehr lange mit ziemlich bedeutendem Ueberschuss von Natron gekocht. Hierdurch werden sämmtliche höhere Chloride der Platinmetalle mit Ausnahme des Pt selbst in niedere Chloride verwandelt, welche durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nicht gefällt werden. Nachdem aus der mit HCl angesäuerten Lsg. durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  der grösste Theil des Pt ausgefällt worden, werden die übrigen Platinmetalle (nebst einer kleinen Menge Pt) aus dem siedendheissen Filtr. durch hineingestelltes Kupferblech gefällt.  $\text{HNO}_3$  löst aus dem abgeschiedenen Metallpulver Pd und Cu; ersteres kann aus der Lsg. durch Schütteln mit Hg entfernt werden.

Bunsen (A. 146. 265) schlägt, nachdem das Pt als Platinsalmiak ausgefällt worden, die Platinmetalle durch Fe nieder, glüht den Niederschlag mit 0,33 bis 0,5 seines Gewichts an  $\text{NH}_4\text{Cl}$  schwach im hessischen Tiegel, bis nur noch Dämpfe von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  entweichen, und dampft das Produkt mit dem zwei- bis dreifachen Gewichte roher  $\text{HNO}_3$  bis zur Syrupsconsistenz ein. Aus der wässerigen Lsg., welche Pt als Chlorid, Pd als Chlorür enthält, wird ersteres durch KCl gefällt. Das Filtr. wird in einer verschliessbaren Flasche unter häufigem Umschütteln vollständig mit Cl gesättigt, wodurch alles Pd als zinnoberrothes Kalumpalladiumchlorid, gemengt mit kleinen Mengen Pt-, Rh- und Ir-Doppelsalz, gefällt wird. Der Niederschlag wird in kochendem  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und mit etwas Oxalsäure verdampft. Wird der Rückstand in KCl-Lsg. wieder aufgenommen, so bleibt fast reines Kaliumplatinchlorid zurück; aus dem braunen Filtr. kryst. zunächst lauchgrünes Kalium-

palladiumchlorür; das in Lsg. bleibende Pd wird, nachdem kleine Mengen Fe und Cu durch Neutralisation mit NaOH gefällt worden, durch vorsichtige Fällung mit KJ niedergeschlagen; der Niederschlag, im H-Strom geglüht, hinterlässt reines Pd.

Roessler (W. J. 1866. 175) löst das Erz in Königswasser, fällt aus der überschüssiges Cl enthaltenden Lsg. Pt und Pd gemeinschaftlich durch KCl als Doppelchloride, reduziert dieselben durch Glühen im H-Strome, wäscht mit  $H_2O$  das KCl aus und fällt aus der neutralisirten Lsg. in Königswasser das Pd mittels  $Hg(CN)_2$ . Grössere Mengen der Doppelchloride werden besser durch Glühen bei Luftabschluss in die Chlorürverbindungen verwandelt; aus deren Lsg. in  $H_2O$  werden alsdann die Metalle durch Zn gefällt und letztere mit  $HNO_3$  behandelt, welche das Pd auflöst.

Wilm (B. 1880. 1198; 1881. 629; 1882. 241) empfiehlt, das Filtr. vom Platinsalmiak mit einem Ueberschuss von  $NH_3$  zu kochen und nach der Filtration mit HCl zu behandeln. Es scheidet sich nach einiger Zeit ein gelber Niederschlag aus, der entweder (wenn rein gelb) aus fast reinem Palladosamminchlorid besteht oder (wenn schmutziggelb) Rhodiumchloridammoniak enthält, welches letzteres in kaltem wässrigem  $NH_3$  unlöslich ist. Behandelt man daher den Niederschlag noch einmal mit  $NH_3$  und HCl, so wird reines Palladosamminchlorid ausgeschieden (siehe auch die Methode von Heräus in Hofmann's Bericht über die Wiener Ausstellung, S. 1007).

2. Aus dem Pd-haltigen Golde. Cox (Phil. Mag. 23. 16) schmilzt den brasilianischen Goldstaub mit seinem gleichen Gewichte Ag und etwas  $KNO_3$  zusammen, giesst die erhaltene Legirung in Stangen und schmilzt dieselben noch einmal im Graphittiegel mit dem gleichen Gewichte an Ag unter Umrühren zusammen; die Legirung wird hierauf durch Granuliren zertheilt und die feinen Metallkörner werden mit mässig verd.  $HNO_3$  in einer Porzellanschale erwärmt, bis keine Einwirkung mehr erfolgt. Es bleibt Au zurück, welches noch 2 Stunden lang mit starker  $HNO_3$  ausgekocht wird. Aus der salpetersauren Lsg. wird zunächst Ag mit NaCl und alsdann Pd (nebst Cu und Pb) durch Zn gefällt. Das schwarze Pulver wird wieder in  $HNO_3$  gelöst; aus dieser Lsg. wird das Pd durch aufeinanderfolgende Uebersättigung mit  $NH_3$  und HCl als Palladosamminchlorid ausgeschieden (siehe auch Opificus, D. 224. 416).

3. Pd-Verbindungen verwandelt man in Palladosamminchlorid (durch Uebersättigung mit  $NH_3$  und darauffolgende Fällung mit HCl) oder in Palladiumjodür (durch vorsichtige Fällung mit nicht überschüssigem KJ) oder in Palladiumcyanür [durch Fällung der neutralen Lsg. mit  $Hg(CN)_2$ ] und glüht die erhaltenen Niederschläge (das Jodür im H-Strom).

Eigenschaften. Pd ist in Farbe und Glanz dem Ag, sowie dem Pt ähnlich; es lässt, in  $H_2O$  fein verteilt, das Licht mit rother Farbe durch: das auf nassem Wege oder durch Glühen erhaltene Pd ist grau, schwammförmig. SG. des reinen, geschmolzenen Metalls bei  $22,5^\circ$  nach Deville und Debray (C. r. 44. 1101; A. ch. [3] 56. 385; D. 154. 383) 11,4. Das elektrische Leitungsvermögen fand Matthiessen (P. A. 103. 428) bei  $17,2^\circ$  12,64 (das des Ag bei

$0^\circ = 100$  gesetzt). Der S. liegt nach Becquerel (C. r. 57. 855) zwischen  $1360$  und  $1380^\circ$ , nach Violle (C. r. 87. 981) bei  $1500^\circ$ . Die spez. Wärme fand letzterer bei  $0^\circ = 0,0582$ , bei  $t^\circ = 0,0582 + 0,00002 t$ , die latente Schmelzwärme  $= 36,3$  Cal. Pd ist unter den Platinmetallen das am leichtesten schmelzbare; bei der Schmelzhitze des Ir verdampft es unter Ausstossung grüner Dämpfe. In starker Glühhitze ist es schweisssbar und schmiedbar; es lässt sich leicht in dünne Blätter auswalzen und zu Draht ausziehen. Schwammförmiges Pd lässt sich zu Blech u. s. w. verarbeiten, wenn es im Knallgasgebläse geschmolzen oder im glühenden Zustande einem starken Drucke ausgesetzt wird. Pd ist dimorph; das zu Tilkecode im Harz gefundene kryst. nach G. Rose in hexagonalen, mikroskopischen Tafeln mit ausgezeichneter Spaltbarkeit, parallel den Endflächen; das gediegene Pd aus Brasilien hat faseriges Gefüge, in welchem Haidinger reguläre Octaëder beobachtet hat.

Pd, an der Luft schwach geglüht, läuft blau an, erhärtet jedoch, stärker erh. und schnell abgekühlt, seinen Metallglanz wieder, während des Schmelzens absorbiert es O, welcher während des Erkalzens erst dann frei wird, wenn die Oberfläche des Metalls schon erstarrt ist und Höhlungen im Innern der Masse erzeugt. Glüht man Palladiumschwamm im Luftstrom, so nimmt er nach Wilm (B. 1882. 2225)  $6,68\%$  O auf (die Formel  $\text{Pd}_2\text{O}$  verlangt  $6,98\%$ ) und bildet alsdann eine homogene, schwarzgraue Masse, welche durch HCl augenblicklich, unter Bildung von  $\text{PdCl}_2$ , reduziert wird.

Pd verhält sich gegen Säuren wesentlich anders, als die übrigen Platinmetalle; in  $\text{HNO}_3$  löst es sich namentlich in der Wärme (auch in der Kälte leicht, wenn es mit Cu oder Ag legirt ist (v. Schneider. A. Suppl. 5. 264)) leicht unter Bildung von Palladiumoxydulnitrat. Das aus den Lsgn. der Salze reduzierte, fein verteilte Pd löst sich ferner in HCl bei Luftzutritt.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  greift Pd-Blech oder -Draht nur wenig an, löst jedoch pulverförmiges Pd in der Wärme, wenn auch schwierig. Das beste Lösungsmittel ist Königswasser. Auch HJ löst Pd unter H-Entwicklung. Bringt man auf Pd-Blech einen Tropfen einer Auflösung von J in Alk. und lässt an der Luft freiwillig verdampfen, so bleibt ein schwarzer Fleck, welcher in der Hitze wieder verschwindet (Pt-Blech wird von J oder HJ nicht angegriffen). Durch Schmelzen mit KHO und  $\text{KNO}_3$  wird Pd, wenn auch schwierig, oxydirt; durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat in schwefelsaures Palladiumoxydul verwandelt. — In einer Alk.- oder Leuchtgasflamme zum Glühen erh., überzieht sich Pd mit einer dicken Schicht von Kohle; Palladiumschwamm schwillt hierbei zu dem Mehrfachen seines Volumens auf (Wöhler, A. 184. 128). Glühender Pd-Draht zersetzt viele Kohlenwasserstoffe in C und H (Coquillon, C. r. 84. 1503; Wilm. B. 1881. 874). — Ueber das Verhalten des Pd zum H siehe den folgenden Abschnitt.

Von den salzartigen Verbindungen des Pd sind besonders die Palladiumoxydulsalze beständig, während die Palladiumoxydsalze leicht zu Palladiumoxydulsalzen reduziert werden. Im Uebrigen zeigen die Pd-Verbindungen vollständige Analogie in Eigenschaften und Zusammensetzung mit den entsprechenden Pt-Verbindungen, mit denen sie meist isomorph sind. Mit  $\text{NH}_3$  bilden sie Salze von Pd-Basen, welche den Pt-Basen analog zusammengesetzt sind. Auch die Nei-

gung des  $\text{PtO}$ , mit  $\text{SO}_2$  resp.  $\text{N}_2\text{O}_3$  wohlcharakterisirte beständige Doppelverbindungen einzugehen, findet sich bei dem  $\text{PdO}$  wieder. Die Pd-Salze haben eine ähnliche Farbe, wie die Lsg. des Pt in Königswasser; sie werden meist in der Glühhitze unter Bildung von metallischem Pd zersetzt; leichter und schon bei gelinder Wärme erfolgt die Reduktion im H-Strome. Die Lsg. des  $\text{PdCl}_2$  verhält sich gegen Reagentien in anderer Weise als die Lsgn. des Sulfats und Nitrats. KOH erzeugt in der Lsg. des  $\text{PdCl}_2$  einen gelbbraunen, in grossem Ueberschusse des Fällungsmittels lösl. und durch Kochen wieder fällbaren Niederschlag; nach Fischer (P. A. 71. 431) ist der in der Lsg. des Nitrats oder Sulfats erzeugte Niederschlag im Ueberschusse von KOH unlösl. Kohlensäure und doppeltkohlensäure Alkalien erzeugen (nach Fischer erst in der Siedehitze) braune Niederschläge, in einem Ueberschusse des Lösungsmittels (in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  schwierig) lösl.; die Lsg. zersetzt sich in der Siedehitze.  $\text{NH}_3$  erzeugt in der Lösung des Chlorürs einen braunen, dann fleischrothen Niederschlag, welcher sich in einem grossen Ueberschuss von  $\text{NH}_3$  zu einer farblosen Flüss. löst, in welcher durch HCl ein gelber Niederschlag von Palladosamminchlorid erzeugt wird; die Lsgn. des Sulfats und Nitrats werden durch  $\text{NH}_3$  nicht gefällt (nach Fischer scheidet sich wenig braunes basisches Salz ab). — Eine Lsg. von Quecksilberoxydulnitrat erzeugt in der Lsg. des Chlorürs einen grauschwarzen bis schwarzen Niederschlag; das Nitrat und Sulfat werden durch dieses Reagens nicht gefällt. Natriumphosphat und Borax erzeugen braune, Kaliumeisen-cyanür und -cyanid nach längerer Zeit oder in der Siedehitze grüne resp. braune (gallertartige) Niederschläge.  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  gibt einen gelblichweissen Niederschlag von  $\text{Pd}(\text{CN})_2$ . KJ einen schwarzen von  $\text{PdJ}_2$ , welcher im Ueberschusse von KJ lösl. ist.  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NH}_4\text{HS}$  fällen schwarzes Schwefelpalladium, unlösl. im Schwefelammonium, lösl. in HCl.  $\text{SnCl}_2$  gibt einen braunen Niederschlag, welcher sich in HCl mit grüner Farbe löst. Zn, Fe,  $\text{FeSO}_4$ , Gerbsäure, Ameisensäure (in der Wärme, Fischer l. c.), H, P, Alk. (in der Siedehitze), Leuchtgas, Grubengas, Aethylen scheiden aus Pd-Lsgn. schwarzes Pd ab (Böttger, P. A. 106. 495). — Besonders charakteristisch ist das Verhalten der Pd-Verbindungen gegen  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  und KJ; diese Reaktionen finden zum Nachweise und zur Reindarstellung von Pd-Verbindungen Verwendung.

Salze des  $\text{PdO}_2$  mit Sauerstoffsäuren sind nicht bekannt. Das Chlorid ist in der Lsg. des Oxyds in HCl, sowie in der Lsg. des Metalls in Königswasser enthalten; die Lsg. des Chlorids ist sehr unbeständig und verwandelt sich leicht, schon wenn sie zum Sieden erh. wird, unter Abgabe von Cl in Palladiumchlorür; sie gibt jedoch, wie die Lsg. des entsprechenden Platinchlorids mit KCl und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  schwerlösl. kryst. rothe Niederschläge von Kalium- resp. Ammoniumpalladiumchlorid. Ausserdem sind noch einige Doppelsalze des Palladiumchlorids mit anderen Chlormetallen dargestellt.

AG ist nach der Berechnung von Meyer und Seubert 106,2, nach Clarke (Phil. Mag. [5] 12. 101) 105,74, nach Keiser (Ch. N. 59. 262) 106,35.

Verwendung. Das Pd ist vielfach zur Herstellung graduirter Skalen für wissenschaftliche Instrumente empfohlen worden, da es sich

hierzu wegen seiner silberweissen Farbe und Beständigkeit gegen  $H_2S$  eignet. Desgleichen sind versilberte Metallgegenstände mehrfach mit einem dünnen Ueberzuge von Pd versehen. Fein vertheiltes Pd (Palladiumschwamm) dient in der Gasanalyse zur Scheidung des H aus Gasgemischen (Hempel, B. 1879. 636, 1006), sowie zur gefahrlosen Verpuffung von H oder Kohlenwasserstoffen (Coquillon, C. r. 83. 394, 709; 86. 1197; 87. 795).

## Palladium und Wasserstoff.

**Palladiumwasserstoff.** Darstellung. Metallisches Pd absorbiert, je nach seiner physikalischen Beschaffenheit und der T., verschieden grosse Mengen von H. Der durch Glühen von  $Pd(CN)_2$  erhaltene Palladiumschwamm absorbiert 686 Vol. H (Graham, Phil. Mag. [4] 32. 401. 503; P. A. 129. 548; Lond. R. Soc. 16. 422; 17. 212; A. Supp. 6. 284; P. A. 136. 317). Leitet man nach Wilm (B. 1880. 1198) über Palladiumschwamm, welcher durch Glühen von Palladosamminchlorid dargestellt worden, H, so erh. sich derselbe schon bei gewöhnlicher T.; eine augenblickliche Erwärmung der Kugelhöhre (schon die Berührung mit der erwärmten Hand genügt) reicht hin, die Absorption einzuleiten, welche in kurzer Zeit ihr Maximum erreicht. Die Absorption des H durch Pd-Blech erfolgt in geringerem Grade; sie lässt sich in der Kälte steigern, wenn man das Blech mit H im Status nascendi zusammenbringt; so absorbiert nach Graham (l. c.) dünnes Pd-Blech mit Zn und verd.  $H_2SO_4$  zusammengebracht, in einer Stunde 173 Vol. H. Wird die Pd-Platte als —Elektrode von 6 Bunsen'schen Elementen angewandt, so werden 200 Vol. H. absorbiert. 982,14 Vol. wurden absorbiert durch elektrolytisch aus der Lösung des  $PdCl_2$  auf Pt-Draht ausgeschiedene Pd-Blättchen (Graham l. c., vergl. auch Lisenko, B. 1872. 29).

**Eigenschaften.** Der aufgenommene H wird vom Pd mit bemerkenswerther Festigkeit gebunden. Im Vakuum entweichen bei gewöhnlicher T. nur Spuren desselben; leicht entweicht er jedoch bei  $100^\circ$  oder höherer T.; in einzelnen Fällen ist zur vollständigen Austreibung des H längere Glühhitze erforderlich (Böttger, J. pr. 117. 193). Auch wenn das mit H beladene Pd als + Elektrode einer Zersetzungs-zelle eingeschaltet wird, wird es des H beraubt. Mit H ges. Palladiumschwamm erh. sich an der Luft häufig bis zum Erglühen (Wilm l. c.; Böttger, l. c.). Pd dehnt sich, wenn es H absorbiert, beträchtlich aus und zieht sich, wenn der H durch Glühen entfernt wird, auf ein kleineres Vol. als im ursprünglichen Zustande zusammen. Die Ausdehnung von Pd-Blech oder -Draht gibt sich meist durch starke, in die Augen fallende Krümmung zu erkennen (Dewar, Phil. Mag. [4] 37. 424; Roberts [4] 38. 51; Poggendorff, A. B. 1869. 118; Smith, Am [5] 213; [6] 106; Wöhler, A. 184. 128). Pd-Draht, welcher mit H beladen ist, zeigt Farbe und Glanz des Pd; die Zähigkeit ist im Verhältniss von 100 : 81,3 verringert; die elektrische Leitfähigkeit beträgt bei  $10,5^\circ$  5,9 (die des reinen Pd ist 8,1), wenn die des reinen Cu = 100 gesetzt wird. Wasserstoffpalladium besitzt deut-



lichen Magnetismus (Graham l. c.). Der Ausdehnungskoeffizient des im Maximum mit H beladenen Pd beträgt nach Dewar (N. Arch. ph. nat. 50. 207) zwischen 0 und 50° ungefähr 0,000058, zwischen 0 und 80° 0,000066. Bei der Vereinigung des Pd mit H werden nach Favre (C. r. 68. 1306; 78. 1257) 41,54 cal., nach Moutier (C. r. 79. 1242) 41,47 Cal. frei. Die Verbindungswärme wächst mit der T. zwischen 20 und 170°. Vergl. über andere Konstanten die Arbeiten von Graham. Dewar.

Das im Maximum mit H beladene Pd enthält auf 1 At. des letzteren 0,772 At. H, entsprechend der Formel  $\text{Pd}_3\text{H}_2$  (Dewar, N. Arch. ph. nat. 50. 207) oder annähernd der Formel  $\text{PdH}$ . Troost und Hautefeuille (A. ch. [5] 2. 273) haben aus der Tension des in höherer T. aus dem Palladiumwasserstoff entwickelten H den Schluss gezogen, dass sich 2 At. Pd mit 1 At. H chemisch vereinigen, eine Mehraufnahme von H jedoch durch einfache Absorption erfolgt. Die günstigste T. für die Bildung der Verbindung  $\text{Pd}_2\text{H}$  ist nach den Genannten 100°, über 130° bildet sie sich nicht mehr. Auf Grund der physikalischen Eigenschaften des Palladiumwasserstoffs gibt man jetzt jedoch wohl allgemein der bereits von Graham aufgestellten Ansicht den Vorzug, dass es sich hier um eine Legirung des Pd mit H, welcher in Folge der starken Kondensation metallische Eigenschaften angenommen hat, handle.

Der vom Pd absorbierte H reduziert Eisenoxydsalze zu Eisenoxydulsalzen, Kaliumeisencyanid zu Kaliumeisencyanür, Cl und J unter  $\text{H}_2\text{O}$  zu HCl und HJ,  $\text{HgCl}_2$  zu HgCl und metallischem Hg. Andererseits wird bei Zutritt der Luft aus KJ J frei gemacht, Indigolösung entfärbt,  $\text{NH}_3$  in salpetrige Säure umgewandelt, Benzol zu Phenol, CO zu  $\text{CO}_2$  oxydirt, mit H und O geschüttelt gibt Palladiumwasserstoff reichlich  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ueber die oxydirenden Wirkungen, welche Palladiumwasserstoff ausübt, vergl. die Arbeiten von Hoppe-Seyler (Zeitschr. f. phys. Ch. 1. 396; 2. 1; B. 1883. 118), Baumann (Zeitschr. f. phys. Ch. 5. 244; B. 1883. 2146), Traube (B. 1882. 222, 2428; 1883. 123; 1885. 1877).

**Palladiumhydrür.** Eine unzweifelhaft chemische Verbindung des Pd mit H wird nach Graham (l. c.) erhalten, wenn eine Lsg. von Palladiumsulfat durch eine Lsg. von unterphosphorigsaurem Natron zersetzt wird; schwarzes Pulver, welches sich schon bei 0° unter Entwicklung von H zersetzt und reines, H-freies Pd hinterlässt, welches die Fähigkeit, H zu absorbiren, nicht besitzt, sondern erst nach erfolgtem Ausglühen erlangt.

In Folge der Fähigkeit des Pd, H zu absorbiren, ist vorgeschlagen worden, dasselbe zur quantitativen Bestimmung des in geschlossenen Röhren ausgeschiedenen H, sowie zur Darstellung dieses Gases in chemisch reinem Zustande zu verwenden (Tschirikow, B. 1882. 742).

## Palladium und Sauerstoff.

Pd bildet mit O neben dem weniger untersuchten Palladiumsuboxyd  $\text{Pd}_2\text{O}$  zwei Oxyde von ausgesprochenem basischem Charakter: Palladiumoxydul  $\text{PdO}$  und Palladiumoxyd  $\text{PdO}_2$ .

**Palladiumsuboxyd**  $\text{Pd}_2\text{O}$ ; MG. 228,66; 100 Thle. enthalten 93,02 Pd, 6,98 O, bildet sich (Gmelin-Kraut III. 1228), wenn basisches Palladiumkarbonat in einer Retorte so lange schwach geglüht wird, als noch Gase entweichen; nach Wilm (B. 1882. 2225 aus JK 1882. 240), wenn reiner Palladiumschwamm in einer Kugelhöhre im Luftstrom erh. wird, bis das Gewicht konstant bleibt. Schwarzes (schwarzgraues, Wilm) Pulver, verliert in starker Glühhitze O und gibt mit Säuren Pd und sich lösendes  $\text{PdO}$ .

**Palladiumoxydul**  $\text{PdO}$ ; MG. 122,31; 100 Thle. enthalten 86,94 Pd und 13,05 O. Man erh. Palladiumnitrat gelinde oder glüht bei schwacher Hitze ein anderes Palladiumoxydulsalz mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und extrahiert mit  $\text{H}_2\text{O}$ . Dunkelgrau bis schwarz, metallähnlich, schwerl. in Säuren, wird durch starke Glühhitze zu Metall reduziert. Das durch Erhitzen des Nitrats dargestellte  $\text{PdO}$  wird schon bei gewöhnlicher T. durch H unter lebhafter Feuererscheinung reduziert (Wöhler, A. 174. 60).

**Palladiumhydroxydul**  $\text{PdH}_2\text{O}_2$  entsteht (nach Kane jedoch nicht frei von  $\text{CO}_2$ ), wenn die wässrige Lsg. eines Palladiumoxydulsalzes mit einer Lsg. von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  im Ueberschuss vermischt (und das Gemisch zum Sieden erh.?) wird. Dunkelbrauner Niederschlag, welcher, gelinde geglüht, das  $\text{H}_2\text{O}$  verliert und erst in starker Glühhitze zu Pd reduziert wird; in Säuren ist es lösl., auch in siedender Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  unter Entweichen von  $\text{NH}_3$  (Rose).

**Palladiumoxyduloxyd**  $\text{Pd}_3\text{O}_6 = 4\text{PdO} + \text{PdO}_2$  entsteht nach Schneider (A. 141. 519), wenn Palladiumsulfosalze mit der vierfachen Menge  $\text{KNO}_3$  und etwas  $\text{KOH}$  geschmolzen werden und das nach der Lsg. durch  $\text{H}_2\text{O}$  zurückbleibende Pulver mit Königswasser behandelt wird; hellbraunes, völlig glanzloses Pulver, wird nicht von Königswasser angegriffen, durch H leicht reduziert. In der Hitze sehr beständig, verliert durch anhaltendes heftiges Glühen O.

**Palladiumoxyd**  $\text{PdO}_2$ ; MG. 138,12; 100 Thle. enthalten 76,89 Pd und 23,11 O, wird aus der Lsg. des Chlorids oder Kaliumdoppelchlorids durch KHO in der Hitze gefällt; entsteht (Mailfert, C. r. 94. 860, 1186) bei Einwirkung von Ozon auf Nitrat, Chlorür oder Sulfür des Pd (vergl. Wöhler, A. 146. 263, 375). Schwarz, verliert, schwach geglüht, die Hälfte seines O. stärker geglüht, die ganze Menge.

**Palladiumhydroxyd**  $\text{PdH}_2\text{O}_2$  wird (stets kalihaltig) aus der Lsg. des Chlorids oder Kaliumdoppelchlorids durch KHO in der Kälte gefällt; braun, wird durch anhaltendes Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  schwarz, langsam lösl. in Säuren mit gelber Farbe, gibt mit verd.  $\text{HCl}$  Cl und  $\text{PdCl}_2$ . mit Oxalsäure  $\text{CO}_2$  und Palladiumoxydulsalz.

## Palladium und Chlor.

Pd verbindet sich wie Pt mit Cl wesentlich in zwei Verhältnissen zu  $\text{PdCl}_2$  und  $\text{PdCl}_4$ , von welchen die erstere Verbindung die beständigere ist. Beide geben mit anderen Chloriden gut charakterisierte Doppelsalze. Ausserdem ist noch eine Verbindung mit niedrigerem Cl-Gehalt und ein Oxychlorür dargestellt worden.

**Palladiumsubchlorür**  $\text{PdCl}$  entsteht nach Kane, wenn wasserfreies  $\text{PdCl}_2$  bei Rothglut geschmolzen wird; dunkelrothbraun, kryst., schnell an der Luft zerfliessend.  $\text{H}_2\text{O}$ , Lsgn. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KJ}$  oder  $\text{NH}_3$  scheiden etwas metallisches  $\text{Pd}$  aus unter Bildung von  $\text{PdCl}_2$ ; jedoch ist die Zersetzung nicht vollständig und die wässerige, dunkel gefärbte Lsg. scheint neben  $\text{PdCl}_2$  noch eine andere Chlorverbindung zu enthalten.

**Palladiumchlorür**  $\text{PdCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; MG. 213,01; 100 Thle. enthalten 49,93  $\text{Pd}$ , 33,21  $\text{Cl}$  und 16,86  $\text{H}_2\text{O}$ ; entsteht beim Lösen von Palladiumschwamm in  $\text{HCl}$  oder besser in Königswasser und Verdampfen zur Trockniss; nach Fellenberg durch Erhitzen von  $\text{PdS}$  im  $\text{Cl}$ -Strom. Im ersten Falle schwarzbraune, hygroskopische Masse, im anderen rosenrothes Sublimat oder granatrothe Kryst. Schmilzt bei Rothglut unter Verlust von  $\text{Cl}$ ; in starker Hitze, leichter im  $\text{H}$ -Strom wird es zu  $\text{Pd}$  reduziert. Langsam, aber vollständig lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  mit dunkelgelbrother Farbe; Zusatz von  $\text{HCl}$  befördert die Löslichkeit. Kryst. aus der wässerigen Lsg. mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in rothbraunen Kryst., welche bei gelinder Wärme  $\text{H}_2\text{O}$ -frei werden und sich in  $\text{H}_2\text{O}$  unter Abscheidung von basischem Salze lösen. Die Lsg. des  $\text{PdCl}_2$  wird durch verschiedene Gase mehr oder weniger leicht reduziert und ist nach Böttger (J.-B. des physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M. 1857, 58. 45; J. pr. 76. 233) ein ausgezeichnetes Reagens für dieselben; ein mit mässig konz.  $\text{PdCl}_2$ -Lsg. getränkter Streifen von Leinen- und Baumwollenzeug färbt sich in einer Atmosphäre von Leuchtgas,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ , Aethylen oder  $\text{H}$  innerhalb weniger Minuten intensiv schwarz. — Ueber die Reaktionen der Lsg. siehe oben bei  $\text{Pd}$  S. 877.

**Kaliumpalladiumchlorür**  $\text{PdCl}_2 + 2\text{KCl}$ ; MG. 325,89; 100 Thle. enthalten 32,63  $\text{Pd}$ , 23,95  $\text{K}$ , 43,41  $\text{Cl}$ ; kryst. aus dem Gemische der Lsgn. der einzelnen Salze; entsteht auch durch Glühen des Kaliumpalladiumchlorids (Rössler, W. J. 1866. 175; Fr. 5. 403). Mit Kaliumplatinchlorür isomorphe, vierseitige Säulen, welche nach Wollaston im durchfallenden Lichte nach der Axe roth, nach den übrigen Richtungen hellgrün erscheinen, nach Berzelius keinen Dichroismus zeigen. Schmilzt unter Verlust von etwas  $\text{Cl}$ , zerfällt in stärkerer Glühhitze in  $\text{KCl}$  und schwammiges  $\text{Pd}$ . Die Reduktion erfolgt äusserst schwierig, selbst auf Zusatz von Oxalsäure (Rössler l. c.), leicht und vollständig durch Glühen im  $\text{H}$ -Strom. Llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  mit dunkelrother Farbe, in Alk. fast unlösl., wird aus der ges. Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  durch absoluten Alk. in goldgelben, glänzenden Blättchen gefällt. Durch Kochen der wässerigen Lsg. mit Alk. (auch mit  $\text{SO}_2$ ) wird metallisches  $\text{Pd}$  niedergeschlagen.

**Natriumpalladiumchlorür**  $\text{PdCl}_2 + 2\text{NaCl}$ , roth, zerfliesslich, in Alk. lösl.

**Ammoniumpalladiumchlorür**  $\text{PdCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ ; MG. 283,85; 100 Thle. enthalten 37,47  $\text{Pd}$ , 49,84  $\text{Cl}$ , 9,87  $\text{N}$ , 2,81  $\text{H}$ ; entsteht beim Verdampfen der salzsauren Lsg. von  $\text{PdCl}_2$  mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder der Lsg. der Verbindung von Palladodiamminchlorid mit  $\text{PdCl}_2$  in  $\text{HCl}$ . Enthält nach Kane 1 Mol. Krystallwasser, ist nach Wilm (B. 1880. 1198)  $\text{H}_2\text{O}$ -frei. Die Kryst. sind gelbgrüne, vierseitige, auch sechsseitige Säulen oder Nadeln von eigenthümlichem Farbenspiel, llösl. mit dunkelrother oder gelbbrauner Farbe in  $\text{H}_2\text{O}$ , in starkem Alk. unlösl., hinter-

lässt bei Glühhitze lockeres Pd, welches die Form der Kryst. beibehält und sich leicht in  $\text{HNO}_3$  löst.

**Calciumpalladiumchlorür**  $\text{PdCl}_2 + \text{CaCl}_2$ , hellbraune, zerfliessliche, prismatische Kryst., lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk.

**Baryumpalladiumchlorür**  $\text{PdCl}_2 + \text{BaCl}_2$ , braune, ausgewitterte, dendritenförmige, luftbeständige Kryst., leicht in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. lösl.

**Beryllumpalladiumchlorür**  $\text{PdCl}_2 + \text{BeCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (Welkow, B. 1874. 803), tiefbraune, stufenförmig verwachsene Tafeln, an feuchter Luft hygroskopisch, an trockener verwitternd, leicht in  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk. und Ae. lösl.

**Magnesiumpalladiumchlorür**  $\text{PdCl}_2 + \text{MgCl}_2$ , braune Nadeln, in feuchter Luft zerfliesslich, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk.

**Zinkpalladiumchlorür**  $\text{PdCl}_2 + \text{ZnCl}_2$ , sehr zerfliessliche, kastanienbraune, strahlig vereinigte Nadeln.

**Cadmumpalladiumchlorür**  $\text{PdCl}_2 + \text{CdCl}_2$ , luftbeständige, hellbraune, feine Nadeln.

**Quecksilberammoniumpalladiumchlorür**  $\text{PdCl}_2 + 5\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{HgCl}$  entsteht (Wilm, B. 1880. 1198), wenn man durch Hg gefälltes Pd nach dem Glühen in HCl löst, nachdem aus der Lsg. das mit dem Pd gleichzeitig gefällte Pb durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgeschieden worden. Sehr schöne, octaëdrisch gruppirte, hellbraune Nadeln, welche selbst durch Glühen im H nicht alles Hg verlieren.

**Aluminiumpalladiumchlorür** (Welkow, B. 1874. 803)  $2\text{PdCl}_2 + \text{Al}_2\text{Cl}_3 + 20\text{H}_2\text{O}$ , tiefbraune Säulen des monoklinen Systems, in trockener Luft beständig, sonst hygroskopisch, llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk. und Ae. Bei  $140^\circ$  entweichen 16 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , der Rest erst bei einer T., bei welcher das Salz zersetzt wird.

**Manganpalladiumchlorür**  $\text{PdCl}_2 + \text{MnCl}_2$ , braunschwarze, luftbeständige Würfel oder würfelförmige Rhomboëder, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk.

**Luteokobaltchloridpalladiumchlorür**  $2\text{PdCl}_2 + 12\text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{Cl}_6$  (Gibbs, Sill. Am. J. [2] 37. 57; J. pr. 94. 10), orangegelbe Körner, llösl. in verd. HCl.

**Purpureokobaltchloridpalladiumchlorür**  $2\text{PdCl}_2 + 10\text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{Cl}_6$  (Carstanjen, Gmelin-Kraut III. 1254).

**Nickelpalladiumchlorür**  $\text{PdCl}_2 + \text{NiCl}_2$ , grünbraune Kryst., anscheinend Rhomboëder; in trockener Luft beständig.

**Palladiumoxychlorür**  $\text{PdCl}_2 + 3\text{PdO} + 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht, wenn die Lsg. des  $\text{PdCl}_2$  wiederholt abgedampft (Berzelius) oder überschüssiges  $\text{PdCl}_2$  durch KOH oder NaOH gefällt wird (Kane). Dunkelrosenrothes (Berzelius) oder dunkelbraunes (Kane) Pulver, welches in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. ist, in verd. Säuren sich löst unter Bildung von Chlorür und normalem Oxydulsalz.

**Palladiumchlorid**  $\text{PdCl}_4$ ; MG. 247,83; 100 Thle. enthalten 42,91 Pd, 57,09 Cl; nur in saurer Lsg. bekannt, neben  $\text{PdCl}_2$  in der Lsg. des Pd; in Königswasser, in grösserer Menge in der Lsg. des  $\text{PdO}_2$  in konz. HCl. Die braune Lsg. verwandelt sich allmählich, schneller in der Hitze unter Entwicklung von Cl in Palladiumchlorür. Beständiger sind die Doppelverbindungen, welche den entsprechenden Pt-Verbindungen ähnlich und mit denselben isomorph sind.

**Kaliumpalladiumchlorid**  $\text{PdCl}_4 + 2\text{KCl}$ ; MG. 396,63; 100 Thle. enthalten 26,81 Pd, 19,68 K, 53,51 Cl; entsteht beim Mischen der Lsgn. von  $\text{PdCl}_4$  und KCl, beim Einleiten von Cl (Croft, Ch. N. 1867. 253) in die heisse konz. Lsg. des Kaliumpalladiumchlorürs. Kleine, scharlachrothe Octaëder, SG. 2,738 (Topsoë, N. Arch. ph. nat. 38. 374; Ch. C. 1870. 684), schmilzt in stärkerer Hitze unter Entwicklung von Cl und Bildung von Kaliumpalladiumchlorür. Die Reduktion zu letzterem Salze wird auch bewirkt durch  $\text{NH}_3$  und durch längeres Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$ . In kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  schwerlöstl., unlöstl. in Lsgn. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , KCl und NaCl, sowie in Alk. Kurze Zeit in verschlossenem Gefässe mit  $\text{H}_2\text{O}$  gekocht, löst es sich und kryst. nach dem Erkalten zum grössten Theil unverändert wieder aus; auch in verd. HCl ohne Zersetzung lösl.; wird durch Alk. in der Siedehitze zu Pd reduziert.

**Ammoniumpalladiumchlorid**, Palladiumsalmiak  $\text{PdCl}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ ; MG. 354,59; 100 Thle. enthalten 29,99 Pd, 59,85 Cl, 7,9 N, 2,26 H; entsteht beim Mischen der Lsgn. von  $\text{PdCl}_4$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , beim Behandeln einer Lsg. von  $\text{PdCl}_2$  bei Gegenwart von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit starker  $\text{HNO}_3$  (Deville und Debray, C. r. 86. 926). Rother, kryst. Niederschlag (regulär), in  $\text{H}_2\text{O}$  schwerlöstl., SG. 2,418 (Topsoë l. c.). Wird durch  $\text{NH}_3$  unter stürmischer N-Entwicklung zu Ammoniumpalladiumchlorür reduziert.

**Berylliumpalladiumchlorid**  $\text{PdCl}_4 + \text{BeCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  (Welkow, B. 1874. 803), dunkelbraune, quadratische Täfelchen, sehr hygroskopisch. Das Krystallwasser entweicht bei  $130^\circ$ .

Die Doppelsalze mit  $\text{MgCl}_2$  (SG. 2,124), mit  $\text{NiCl}_2$  (SG. 2,353) und mit  $\text{ZnCl}_2$  (SG. 2,359), kryst. mit 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , sind carmoisinroth, kryst. hexagonal, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , zum Theil zerfliesslich, entwickeln beim Lösen in  $\text{H}_2\text{O}$  Cl (Topsoë l. c.).

## Palladium und Brom.

**Palladiumbromür**  $\text{PdBr}_2$ ; MG. 265,87; mit 40 Pd, 60 Br entsteht beim Lösen von Pd in einem Gemisch von Bromhydrat und  $\text{HNO}_3$ ; kastanienbraune Masse, lösl. in wässriger HBr, nicht in  $\text{H}_2\text{O}$ . — Doppelsalze mit den Bromiden von K, Ba, Mn und Zn, sämmtlich dunkelbraun und in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., sind von Bonsdorff beschrieben. — Ueber Ammoniumpalladiumbromür vergl. auch Palladosamminbromid.

**Palladiumbromid**  $\text{PdBr}_4$  ist weder für sich, noch in Verbindungen mit Sicherheit bekannt. Ueber Ammoniumpalladiumbromid vergl. Palladosamminbromid.

## Palladium und Jod.

**Palladiumjodür**  $\text{PdJ}_2$ ; MG. 359,43; mit 29,59 Pd, 70,41 J wird aus Palladiumoxydulsalzen durch KJ gefällt, mit kochendem  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und im luftleeren Raume getrocknet; schwarze Masse, zersetzt sich bei ca.  $350^\circ$  (die letzten Spuren von J lassen sich nach Bunsen nur durch Glühen im H-Strom entfernen). Unlöstl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk., Ae und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

in  $\text{NH}_3$  (siehe Palladiumbasen) und in  $\text{KJ}$ .  $\text{KOH}$  scheidet in der Siedehitze schwarzes  $\text{PdO}$  ab. Beim Trocknen an der Luft entsteht eine leicht zerreibliche harzartige Masse mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Kaliumpalladiumjodür** kryst. aus der Lsg. des  $\text{PdJ}_2$  in  $\text{KJ}$  in schwarzgrauen, kubischen, zerfliesslichen Kryst.

## Palladium und Fluor.

**Palladiumfluorür**  $\text{PdFl}_2$  (?) entsteht nach Berzelius bei Zusatz von  $\text{HFl}$  zu konz. Lsg. von Palladiumoxydulnitrat als brauner, voluminöser Niederschlag. Doppelverbindungen mit  $\text{KFl}$  und  $\text{NaFl}$  sind von Berzelius beschrieben. Ueber ammoniakalische Verbindungen siehe Palladiumbasen.

## Palladium und Schwefel.

**Palladiumsubsulfid**  $\text{Pd}_2\text{S}$ ; MG. 244,68; mit 86,93 Pd und 13,07 S; entsteht beim Erhitzen der höheren Schwefelverbindungen des Pd, beim Schmelzen eines innigen Gemenges von 1 Thl. Palladosamminchlorid (oder 0,5 Thl. Palladiumsulfür) mit 6 Thln.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 6 Thln. S und 3 Thln.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  15 bis 20 Minuten bei heller Rothglut, Behandeln der Masse mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Abschlämmen des gleichzeitig gebildeten Kaliumpalladiumsulfopalladats (siehe dieses). Geschmolzener, schwer zu zerreibender Regulus, auf frischer Bruchfläche weissgrau, lebhaft metallglänzend, mit feinkörnigem. kryst. Gefüge. SG. bei  $15^\circ$  7,363, wird von Säuren nicht, von Königswasser unbedeutend angegriffen, schmilzt in der Rothglut und verliert langsam S; selbst nach lange fortgesetztem Glühen im H-Strom bleibt noch etwas S zurück (Schneider, P. A. 141. 519).

**Palladiumsulfür**  $\text{PdS}$ ; MG. 138,33; mit 76,88 Pd, 23,12 S; entsteht beim Erhitzen von Pd mit S sehr leicht unter Erglühen der Masse, wird aus Lsg. eines  $\text{PdO}$ -Salzes durch  $\text{H}_2\text{S}$  oder  $\text{NH}_4\text{HS}$  gefällt. Auf trockenem Wege dargestellt bläulichweiss, metallglänzend, sehr hart, mit glänzendem Bruch und S. des Ag. Auf nassem Wege bereitet, bläulich-schwarzes Pulver von halb metallischem Glanz, oxydirt sich an der Luft bei Rothglut langsam zu basischem Sulfat.

**Palladiumsulfürsulfid**  $\text{Pd}_3\text{S}_4$  siehe Kaliumpalladiumsulfopalladat.

**Palladiumsulfid**  $\text{PdS}_2$ ; MG. 170,31; mit 62,44 Pd, 37,56 S; entsteht (Schneider l. c.) durch Zersetzung von Natriumsulfopalladat durch  $\text{HCl}$ . Luftbeständig, ziemlich dichtes, kryst. Pulver, zeigt unter dem Mikroskop deutlich die Nadelform des Sulfopalladats, aus welchem es dargestellt wurde. Gibt, im  $\text{CO}_2$ -Strome erhitzt,  $\text{PdS}$ , dann  $\text{Pd}_2\text{S}$ , wird von  $\text{HNO}_3$  schwierig angegriffen, von Königswasser leicht gelöst.

**Kaliumpalladiumsulfopalladat**  $\text{K}_2\text{Pd}_3\text{S}_4 = \text{K}_2\text{S} + \text{Pd}_2\text{S} + \text{PdS}_2$  entsteht beim Schmelzen von 2 Thln. Palladosamminchlorid oder 1 Thl. Palladiumsulfür mit 12 Thln.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und 12 Thln. S und Behandeln der geschmolzenen Masse mit  $\text{H}_2\text{O}$ . Lebhaft metallglänzende, prachtvoll blauviolette, äusserst dünne, sechsseitige Krystallblättchen, in  $\text{H}_2\text{O}$  un-

lös.; zerfällt bei Luftabschluss, stark gegläht, in kleinere Fragmente, ohne dass S austritt; zerfällt, im H-Strom bis zur Rothglut erh., wahrscheinlich nach:  $2K_2Pd_3S_4 + 8H = 4H_2S + 2K_2S.PdS + 5Pd$  (Schneider l. c.); färbt sich mit HCl stahlgrau, ohne dass  $H_2S$  entweicht. Es bildet sich zunächst die entsprechende H-Verbindung, diese wird an der Luft schnell zu  $Pd_3S_4$  oxydirt, welches beim Trocknen sich leicht weiter oxydirt (Schneider, P. A. 148. 625).

**Silberpalladiumsulfopalladat**  $Ag_2Pd_3S_4$  entsteht (Schneider l. c.) aus der vorigen Verbindung mit ammoniakalischer Lsg. von  $AgNO_3$ ; weissgraue, metallglänzende, hexagonale Krystallblätter, sehr beständig.

**Natriumsulfopalladat**  $Na_2PdS_3 = Na_2S + PdS_2$  entsteht beim Schmelzen von 1 Thl. Palladosamminchlorid (oder 0,5 Thl. PdS) mit 6 Thln. trockenem  $Na_2CO_3$  und 6 Thln. S und Ausziehen des Natriumpolysulfurets mit absolutem Alk. bei möglichst abgeschlossener Luft. Die Verbindung bleibt, gemengt mit  $Na_2SO_4$ , zurück. Dünne, braune oder röthlich-bleigraue, schwach metallglänzende, unter dem Mikroskop in ganz dünnen Schichten mit rothbrauner Farbe durchsichtige Nadeln, gibt ein gelbbraunes Pulver. In  $H_2O$  lösl., die wässrige Lsg. scheidet mit HCl  $PdS_2$  ab (Schneider l. c.). Wird diese Verbindung in eine alkoholische Lsg. von  $AgNO_3$  eingetragen und das nach der Verdünnung mit  $H_2O$  zurückbleibende schwarzbraune Krystallpulver mit einer wässrigen Lsg. von  $AgNO_3$  behandelt, so bleibt Silbersulfopalladat zurück.

**Natriumpalladiumsulfat**  $PdSO_3 + 3Na_2SO_3 + 2H_2O$  (vollkommen entsprechend der gleich zusammengesetzten Platinverbindung) entsteht, wenn eine Lsg. von  $PdCl_2$  mit  $SO_2$  vermischt und allmählich NaOH hinzugefügt wird; voluminöser, fast weisser Niederschlag, welcher allmählich kryst. wird; im Ueberschuss von  $SO_2$ , sowie von NaOH lösl. Nach dem Trocknen blassgelbes, kryst. Pulver, wird in der Wärme erst gelb und dann unter Zersetzung schwarz. KOH und  $NH_3$  geben in einer mit  $SO_2$  versetzten Lsg. von  $PdCl_2$  keinen Niederschlag (Wöhler, A. 174. 199).

**Palladiumsulfat**  $PdSO_4 + 2H_2O$  entsteht (Kane), wenn Pd in einem Gemisch von  $H_2SO_4$  mit etwas  $HNO_3$  gelöst und die Lsg. zum Syrup eingedampft wird oder (Fischer) durch Lsg. von Palladiumhydroxydul in  $H_2SO_4$ ; roth, rothbraun, sehr lösl. in  $H_2O$ , an feuchter Luft zerfliesslich. Das an der Luft getrocknete Salz verliert, vorsichtig erh., alles  $H_2O$ , nimmt jedoch nachher 9 bis 10% wieder auf.

**Basisches Palladiumsulfat**  $8PdO + SO_3 + 6H_2O$  fällt nieder, wenn die konz. Lsg. des normalen Salzes mit viel  $H_2O$  verd. oder zu der verd. sauren Lsg. etwas KOH oder  $NH_3$  gesetzt wird; dunkelbraunes, in  $H_2O$  unlösl. Pulver, welches in gelinder Wärme 4 Mol.  $H_2O$  verliert, dieselben aber in feuchter Luft wieder aufnimmt. In starker Hitze geht alles  $H_2O$  fort; das zurückbleibende Salz zieht kein  $H_2O$  aus der Luft an (Gmelin-Kraut III. 1231).

## Palladium und Selen.

**Palladiumseleniat**  $PdSe$ , von Rössler (A. 180. 240) bei der Verarbeitung der Rückstände von der Blicksilberverarbeitung erhalten,

in  $\text{HNO}_3$ , und wenn es Pt enthält, auch in Königswasser unlösl. und auffallend ähnlich dem Os-Ir, mit welchem es isomorph zu sein scheint. Nach Berzelius verbinden sich Pd und Se leicht unter Wärmeentwicklung zu einer grauen, nicht schmelzbaren Verbindung, welche vor dem Löthrohr ein Se-haltiges grauweisses, sprödes, kryst. Metallkorn gibt.

### Palladium und Stickstoff.

**Kaliumpalladiumnitrit**  $\text{Pd}(\text{NO}_2)_2 + 2\text{KNO}_2$  wird, wie die entsprechende Pt-Verbindung, aus dem Gemische der Lsgn. von Kaliumpalladiumchlorür und  $\text{KNO}_2$  in der Wärme in gelben Prismen erhalten. Aus der wässerigen Lsg. scheiden sich leicht verwitternde Tafeln mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  ab.  $\text{KOH}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wirken auf die Lsg. erst nach langem Kochen ein.  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zersetzen die Lsg. in der Kälte langsam, schneller in der Wärme,  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NH}_4\text{HS}$  färben die Lsg. roth, geben aber selbst in der Wärme keinen Niederschlag.  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  wirkt nur langsam ein unter allmählicher Bildung einer Gallerte. Salpetersaurer Harnstoff bewirkt schon in der Kälte eine lebhafte Gasentwicklung.

**Silberpalladiumnitrit**  $\text{Pd}(\text{NO}_2)_2 + 2\text{AgNO}_2$  entsteht aus der Lsg. des vorigen Salzes mit  $\text{AgNO}_3$ ; kryst. Niederschlag, lösl. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$ , schießt aus der Lsg. in langen, dunkelgelben Prismen an (Lang, J. pr. 83. 415, siehe auch Gibbs, Sill. Am. J. [2] 34. 341; J. pr. 91. 176; Gmelin-Kraut III. 1249).

**Palladiumnitrat**  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  kryst. aus der dunkelbraunen Lsg. des Pd in  $\text{HNO}_3$  (besonders solcher, welche  $\text{N}_2\text{O}_5$  enthält) in langen, braungelben, äusserst zerfliesslichen, rhombischen Prismen; gelinde geglüht hinterlässt es  $\text{PdO}$ . Aus der konz. Lsg. scheidet sich schon in der Kälte nach einiger Zeit, schneller in der Wärme, besonders aber auf Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}$  oder Lsgn. von  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$  u. a. fast alles Salz aus als:

**Basisches Palladiumnitrat**  $4\text{PdO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 + 4\text{H}_2\text{O}$ ; dasselbe ist dunkelbraun, verliert durch Digeriren mit viel  $\text{H}_2\text{O}$  sämtliche Säure unter Zurücklassung von  $\text{Pd}(\text{OH})_2$  (Kane, Fischer, Gmelin-Kraut III. 1235).

### Palladiumbasen.

Wie die Pt-Salze geben auch Pd-Salze mit  $\text{NH}_3$  zahlreiche, gut charakterisirte Verbindungen, welche als Salze der Pt-Basen aufgefasst werden müssen. Die letzteren sind vollkommen analog den Pt-Basen; man kennt jedoch bisher nur zwei Klassen derselben; die Pallados-

ammine  $\text{Pd} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \cdots \text{R} \\ \text{NH}_3 - \text{R} \end{smallmatrix}$  und Palladodiammine  $\text{Pd} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{R} \\ \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{R} \end{smallmatrix}$ .

Ueber die Schreibweise Ammine siehe Platinbasen S. 795.

**Palladosamminhydroxyd** (früher Palladammin)  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2$ , die Basis der Palladosammine  $\text{Pd} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 - \text{R} \\ \text{NH}_3 - \text{R} \end{smallmatrix}$ , entsteht aus dem Chlorid mit  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ag}_2\text{O}$  oder aus dem Sulfat mit Aetzbaryt. Man erhält



die Basis in festem Zustande, jedoch nicht rein, wenn man die Lsg. bei niederer T. und unter Vermeidung des Luftzutritts (am besten in einer flachen Schale über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder in einer auf dem Wasserbade erwärmten Schale) eindampft. Unter dem Mikroskop betrachtet, deutlich kryst. (Octaëder), fast vollständig in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., ziemlich beständig, auch bei  $100^\circ$ , verglimmt bei höherer T. zuweilen mit bedeutender Heftigkeit, gibt mit  $\text{HCl}$  das Chlorid. Die Lsg. ist geruchlos, schwach gelb gefärbt, reagirt stark alkalisch, schmeckt herbe, laugenhaft und erzeugt, auf die Zunge gebracht, Unempfindlichkeit der berührten Theile. Sie ist selbst in der Hitze beständig; nur nach länger fortgesetztem Kochen tritt geringe Zersetzung unter gleichzeitiger Entwicklung von  $\text{NH}_3$  (vielleicht durch die Anwesenheit von Spuren organischer Substanz bedingt) ein. Die Lsg. der Basis fällt aus Cu- und Ag-Salzen  $\text{CuH}_2\text{O}_2$  und  $\text{Ag}_2\text{O}$ , ohne jedoch, im Ueberschuss zugesetzt, zu lösen, und macht aus  $\text{NH}_4$ -Salzen, besonders in der Siedehitze,  $\text{NH}_3$  frei. Alk. fällt aus der kochenden Lsg. Pd. Die Salze werden meist aus Palladiumoxydulsalzen erhalten, wenn man deren Lsgn. durch  $\text{NH}_3$  fällt, den Niederschlag in  $\text{NH}_3$  löst und alsdann mit der entsprechenden Säure sättigt. Auf diese Weise erhält man leicht das Chlorid, Bromid oder Jodid, die übrigen Salze aus dem Chlorid durch Doppelzersetzung mit Ag-Salzen oder aus den Palladodiamminen durch Entziehung von 2 Mol.  $\text{NH}_3$  (H. Müller, A. 86. 341).

**Palladosamminchlorid**  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ; MG. 211,11; mit 50,38 Pd, 33,51 Cl, 16,11  $\text{NH}_3$ ; isomer mit  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + \text{PdCl}_2$  und wahrscheinlich noch anderen Verbindungen, welche noch nicht genügend erforscht sind. Gelbe Kryst. hinterlassen bei Glühhitze schwammförmiges Pd, in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  fast unlösl., in Säuren schwerlösl., lösl. in  $\text{NH}_3$ ; wird aus der Lsg. in  $\text{NH}_3$  durch  $\text{HCl}$  unverändert abgeschieden. Lösl. in  $\text{KOH}$  mit gelber Farbe, ohne dass sich, selbst in der Siedehitze,  $\text{NH}_3$  entwickelt. Zersetzt sich bei anhaltendem Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  unter theilweiser Bildung von Ammoniumpalladiumchlorür. Cl zersetzt das Palladosamminchlorid und löst es mit tiefrothbrauner Farbe; aus dieser Lsg. wird durch  $\text{NH}_3$  eine rothe isomere Verbindung (siehe Palladodiamminchlorid) gefällt. Durch längere Einwirkung von Cl bildet sich Ammoniumpalladiumchlorid, welches sich in dunkelrothen Octaëdern ausscheidet. Die Schwerlöslichkeit des Palladosamminchlorids, sowie die Leichtigkeit, mit welcher dasselbe in reinem Zustande erhalten werden kann, machen es zu einem geeigneten Hilfsmittel für die Reindarstellung von Pd-Verbindungen.

**$\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$** , wahrscheinlich isomer mit Palladosamminchlorid, entsteht nach Baubigny (A. Suppl. 4. 253), wenn letzteres mit Alk. befeuchtet, alsdann mit konz.  $\text{NH}_3$  in der Wärme behandelt und durch längeres Erwärmen bei höchstens  $90^\circ$  aus der Lsg. der  $\text{NH}_3$ -Ueberschuss entfernt wird. Zunächst kryst. aus der Lsg. Palladosamminchlorid, dann Palladodiamminchlorid und zuletzt die neue Verbindung. Ziemlich voluminöse, honiggelbe Kryst. des quadratischen Systems, verwittert an der Luft, verliert das  $\text{H}_2\text{O}$  vollständig bei  $90^\circ$  und bei  $140^\circ$  auch das  $\text{NH}_3$ . In Alk. unlösl.; die wässrige Lsg. scheidet bald Palladosamminchlorid ab. Dies bildet sich auch, wenn die Lsg. mit  $\text{HCl}$  oder einer anderen Säure, selbst Essigsäure, versetzt wird.

Ueber einige basische Verbindungen,  $6\text{NH}_3, \text{PdO}, 2\text{PdCl}_2$  (Kane),  $2\text{NH}_3, 3\text{PdO}, \text{PdCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (Kane) und  $4\text{NH}_3, 2\text{PdO}, \text{PdCl}_2$  (Fehling) siehe Gmelin-Kraut III. 1243.

**Palladosamminbromid**  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ , isomer mit  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2 + \text{PdBr}_2$ , gelber, kryst. Niederschlag, aus baum- und nadelförmigen Gruppierungen bestehend, schwer in kaltem, leichter in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., lösl. in Essigsäure,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$  und kohlensauren Alkalien; die siedende wässrige Lsg. scheidet allmählich einen braunen, flockigen Körper ab, wird auch durch Kochen mit  $\text{HNO}_3$  zersetzt und es sollen sich hierbei zunächst Ammoniumpalladiumbromür und Ammoniumpalladiumbromid bilden.

**Palladosamminjodid**  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{J}_2$ , ein rothgelbes Pulver, welches, längere Zeit feucht gehalten oder mit  $\text{H}_2\text{O}$  gekocht, sich in eine rothe Krystallmasse von derselben Zusammensetzung (vielleicht  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{J}_2 + \text{PdJ}_2$ ) verwandelt. In kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  fast unlösl., etwas löslicher in warmem, wird durch kochende  $\text{HNO}_3$  unter Entwicklung von  $\text{J}$  zu Palladiumoxydulnitrat gelöst. Eine isomere Verbindung scheidet sich nach H. Müller (l. c.) aus in halb metallisch glänzenden, dunkel violetten Octaëdern, wenn eine verd. Lsg. von  $\text{PdJ}_2$  in  $\text{NH}_3$  längere Zeit an einem warmen Orte steht.

**Palladosamminfluorid**  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Fl}_2$  (?) ist nicht in festem Zustande zu erhalten; die Lsg. entsteht bei Einwirkung von  $\text{AgFl}$  auf das Chlorid: sie ist gelb, gibt mit  $\text{HCl}$  einen gelben Niederschlag des Chlorids und zersetzt sich in der Pt-Schale, auf 50 bis 60° erwärmt, plötzlich unter Entwicklung von  $\text{NH}_3$  und Abscheidung eines braunen Niederschlags. Die darüberstehende Flüss. enthält Palladodiamminfluorid.

**Palladosammincyanid**  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2$  entsteht nach Fehling aus dem Chlorid und  $\text{HCN}$ ; in weissen Kryst., wenn die Lsg. des Palladiumcyanürs in warmem  $\text{NH}_3$  erkaltet.

**Palladosamminsulfocyanid**  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_2$  (Croft, Ch. N. 1867. 53) entsteht bei Einwirkung von  $\text{KCNS}$  auf das gelbe Chlorid; schöne, röthlichbraune Nadeln.

**Palladosamminsulfit**  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_3$  bildet sich neben Ammoniumpalladiumchlorür, wenn das Chlorid in  $\text{H}_2\text{SO}_3$  gelöst wird, und scheidet sich allmählich aus der Lsg. aus, wenn dieselbe im Ueberschuss mit Alk. (Erwärmung muss vermieden werden) versetzt wird, ferner aus der Basis und  $\text{SO}_2$ ; in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., hält sich bis wenige Grade über 100° erh. unzersetzt, zerlegt sich aber in höherer T. mit ziemlicher Heftigkeit. Aus der konz. Lsg. scheidet es sich in dunkelorange gelben Octaëdern aus.

**Palladosamminsulfat**  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$  aus der Basis und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , aus dem Chlorid mit  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ; orangegelbe Octaëder, ziemlich lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , zersetzt sich bei ungefähr 300° plötzlich mit grosser Heftigkeit unter Zurücklassung von Pd.  $\text{HCl}$  und Cl-Metalle fallen aus der Lsg. gelbes Chlorid.

**Palladosamminnitrit**  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ , isomer mit  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2 + \text{Pd}(\text{NO}_2)_2$  aus dem Chlorid und  $\text{AgNO}_2$ ; gelbe Krystallschuppen, schwierig in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , leichter in heissem lösl., wird durch Säuren zersetzt, scheidet aus Lsg. von  $\text{AgNO}_3$   $\text{Ag}$  ab, lösl. in  $\text{NH}_3$ , scheidet sich nach Verdunsten desselben unverändert aus (Lang, K. Sv. Vet. Akad. Handl. N. F. 5. Nr. 5, 13; Gmelin-Kraut III, 1245).

**Palladosamminpalladiumnitrit**  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2 + \text{Pd}(\text{NO}_2)_2$  entsteht aus der heissen Lsg. des Chlorids mit einer Lsg. von Kaliumpalladiumnitrit. Aus gelben Prismen zusammengesetzte Krystallwarzen, träge in kaltem, leichter in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl.; lösl. in  $\text{NH}_3$ ; Säuren zersetzen es nur langsam (Lang l. c.).

**Palladosamminnitrat** ist nicht in reinem Zustande zu erhalten; es explodirt in der Hitze; die Lsg. entsteht aus dem Chlorid mit  $\text{AgNO}_3$ .

**Palladosamminkarbonat**  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$  aus dem Chlorid mit  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  oder dem Sulfat mit  $\text{BaCO}_3$ ; die Lsg. der Basis zieht an der Luft  $\text{CO}_2$  an und verwandelt sich in eine kryst. Masse, kryst. beim Verdampfen der Lsg. bei gelinder T. in schönen, goldgelben, plattgedrückten Octaëdern, die wie glimmerartige Schuppen erscheinen. Die stark alkalisch reagirende Lsg. fällt aus den Lsgn. der Salze von Ca, Ba,  $\text{Hg}_2\text{O}$ , Ag, Cu und FeO kohlensaure Salze.

**Palladodiamminhydroxyd**  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{HO})_2$  (Ammoniumpalladodiammoniumhydroxyd), die Basis der Palladodiammine  $\text{Pd} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{R} \\ \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{R} \end{smallmatrix}$  entsteht aus dem Sulfat mit Aetzbaryt; aus der blassgelben, geruchlosen, stark alkalisch reagirenden Flüss. setzt sich die Basis kryst. ab, wird bei  $100^\circ$  gelb, schmilzt und zersetzt sich unter schwacher Detonation. Die Lsg. fällt die Salze von Cu, Fe, Co, Ni und Al (nicht von Ag) und entwickelt aus der Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in der Siedehitze  $\text{NH}_3$ ; an der Luft absorbiert sie langsam  $\text{CO}_2$ , bei lebhaftem Kochen entwickelt sie  $\text{NH}_3$ . Mit Säuren genau ges. bildet sie in der Kälte Salze; durch einen Ueberschuss von Säuren, besonders Wasserstoffsäuren werden letztere jedoch wieder zersetzt in Ammonium- und Palladosamminsalze. — Die Salze bilden sich, wenn Palladiumoxydulsalze und Palladosammine mit überschüssigem  $\text{NH}_3$  behandelt und die entstehenden Lsgn. (bei stets vorhandenem Ueberschuss von  $\text{NH}_3$ ) verdunstet werden. Viele Palladiumoxydulsalze absorbiren in trockenem Zustande mit Leichtigkeit 4 Mol.  $\text{NH}_3$  und bilden wasserfreie Palladodiammine. Sie sind farblos, meist in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. und verwandeln sich auf Zusatz von HCl, HBr oder HJ, häufig schon allein durch schwaches Erhitzen unter Verlust von 2 Mol.  $\text{NH}_3$  in die entsprechenden Palladosammine (H. Müller l. c.).

**Palladodiamminchlorid**  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , farblose, kleine Prismen des monoklinen Systems, verliert bei  $120^\circ$  1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  nebst 2 Mol.  $\text{NH}_3$  und bildet Palladosamminchlorid; letzteres entsteht sofort, wenn die Lsg. mit einer Säure versetzt wird. Palladiumchlorür bildet in trockenem  $\text{NH}_3$  die wasserfreie Verbindung, welche, im Vakuum erh., über  $210^\circ$  2 Mol.  $\text{NH}_3$  entwickelt (Deville und Debray, C. r. 86. 926).

**Palladodiamminchloridpalladiumchlorür**  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + \text{PdCl}_2$ , analog dem grünen Magnus'schen Salze und isomer mit Palladosamminchlorid, bildet sich durch Vereinigung der Lsgn. der Komponenten, ferner durch Zusatz von wenig überschüssigem  $\text{NH}_3$  zu einer Lsg. von  $\text{PdCl}_2$ , auch auf Zusatz von  $\text{NH}_3$  zu der Lsg. des Palladosamminchlorids in HCl. Fleischrother Niederschlag, haarförmig, kryst., lösl. in  $\text{NH}_3$ , wird durch längeres Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt, gibt bei  $200^\circ$  das isomere Palladosamminchlorid. Aus der Lsg. in  $\text{NH}_3$  wird durch HCl Palladosamminchlorid gefällt (Fischer, P. A. 71. 431).

**Palladodiamminpalladiumchlorid**  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + \text{PdCl}_4$  entsteht, wenn die Lsg. von Palladodiamminchlorid mit Königswasser und einem Ueberschuss von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  versetzt (Croft l. c.) oder gelbes Palladosamminchlorid mit  $\text{Cl}$  behandelt (Deville) wird. Röthlichschwarzer Niederschlag, schmilzt in der Wärme zunächst, zersetzt sich alsdann lebhaft, ebenso wie beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$ , unter Entwicklung von  $\text{N}$ .

**Palladodiamminbromid**  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2$ , fast farblose, gut ausgebildete, tafelfartige Kryst. des monoklinen Systems: in reiner Luft ziemlich beständig, sonst ähnlich dem Chloride.

**Palladodiamminbromidpalladiumbromür**  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2 + \text{PdBBr}_2$ , isomer mit  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ , entsteht aus  $\text{PdBBr}_2$  mit wenig überschüssigem  $\text{NH}_3$ . Rother Niederschlag, ähnlich der  $\text{Cl}$ -Verbindung und sich unter denselben Umständen in Palladosamminbromid verwandelt.

**Palladodiamminjodid**  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{J}_2$ , farblose Kryst., verliert an der Luft schnell  $\text{NH}_3$  und färbt sich dann gelb. Trocken es  $\text{PdJ}_2$  absorbiert 4 Mol.  $\text{NH}_3$ , der entstehende Körper, im Vakuum erh., färbt sich zunächst unter Verlust von 2 Mol.  $\text{NH}_3$  roth und schliesslich, indem das  $\text{NH}_3$  vollständig entweicht, schwarz (Deville und Debray, C. r. 86. 926; Fehling l. c.).

**Palladodiamminfluorid**  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{F}_2$  ist in der farblosen Flüss. enthalten, welche unter Abscheidung eines braunen Niederschlags entsteht, wenn die Lsg. des Palladosamminfluorids erw. wird; bildet sich auch, wenn die Lsg. des Palladosamminfluorids mit  $\text{NH}_3$  versetzt und eingedampft wird; grosse, farblose, luftbeständige Kryst., leicht in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl.  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HJ}$  füllen nach längerer Zeit, in der Wärme sofort die entsprechenden Palladosammine (H. Müller l. c.).

**Palladodiamminkieselfluorid**  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{SiF}_6$  entsteht aus Kieselfluorwasserstoffsäure und der Lsg. eines Palladodiamminsalzes, ist unlösl. in Alk., wenig lösl. in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , llösl. in heissem, kryst. aus dieser Lsg. in kleinen, farblosen, perlmutterglänzenden Schuppen oder Blättern.  $\text{HCl}$  fällt aus der Lsg. Palladosamminchlorid. Färbt sich bei  $160^\circ$  gelb, hinterlässt bei noch höherer T.  $\text{Pd}$  (H. Müller).

**Palladodiamminsulfid** entsteht aus der Basis und  $\text{SO}_2$ ; kleine, prismatische Kryst., schwerlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , unlösl. in Alk.; beginnt bei  $200^\circ$  sich zu zersetzen. Konz. Säuren entwickeln in der Siedehitze  $\text{SO}_2$  unter Bildung von Palladosamminen (H. Müller).

**Palladodiamminsulfat**  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , farblose, prismatische, perlgänzende Kryst., wlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , nicht in Alk. Aus der wässrigen Lsg. wird durch  $\text{HCl}$  Palladosamminchlorid gefällt.

**Palladodiamminnitrit** ist nicht darzustellen.

**Palladodiamminpalladiumnitrit**  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2 + \text{Pd}(\text{NO}_2)_2$ , isomer mit Palladosamminnitrit, ist wahrscheinlich das Salz, welches überschüssiges  $\text{NH}_3$  aus konz. Lsg. des Kaliumpalladiumnitrits ausscheidet; feine, gelbweisse Nadeln oder lange, gestreifte, zugespitzte, strohgelbe Prismen, ziemlich llösl. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$ , wird durch Säuren leicht zersetzt. Löst sich theilweise in  $\text{NH}_3$  und kryst. aus der erkalteten Lsg. unverändert aus.  $\text{HgNO}_3$  wirkt nicht ein (Lang l. c.: Gmelin-Kraut III, 1245).

**Palladodiamminkarbonat** aus dem Chlorid mit  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  oder dem Sulfat mit  $\text{BaCO}_3$ , auch aus der Basis an der Luft; lebhaft glänzende prismatische Kryst., bildet über  $100^\circ$  ein gelbes Pulver. Die Lsg. reagirt alkalisch und fällt  $\text{Cu}$ -,  $\text{Ag}$ -,  $\text{Ba}$ - und  $\text{Ca}$ -Salze (H. Müller l. c.).

**Palladodiamminnitrat**  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  bildet nach Fischer (P. A. 71. 431) wasserhelle, glänzende, vierseitige Säulen und Blätter, nach Kane rhombische, schön perlglänzende Prismen und Tafeln. In der Hitze schmilzt es und verpufft alsdann schwach unter Lichtentwicklung. Leichtlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , mit gelber Farbe in  $\text{HNO}_3$ , ohne Färbung in  $\text{NH}_3$ . Unlösl. in Alk.  $\text{HCl}$  scheidet aus der Lsg. Palladosamminchlorid (Fischer l. c.).

## Palladium und Kohlenstoff.

**Basisches Palladiumkarbonat**  $10\text{PdO}, \text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$  wird aus Palladiumchlorür-Lsg. durch überschüssiges  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gefällt; zuerst hell, wird dann unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung braun und nach dem Trocknen dunkelbraun. Hinterlässt, mässig erwärmt,  $\text{PdO}$ , in der Rothglut  $\text{Pd}_2\text{O}$ .

**Palladiumcyanür**  $\text{Pd}(\text{CN})_2$ ; MG. 158,31; mit 67,18 Pd, 15,12 C, 17,70 N; wird aus Palladiumoxydulsalzen durch KCN oder HCN gefällt. Gelblichweiss, schleimig, lösl. in  $\text{NH}_3$ - und KCN-Lsg.; zerfällt in der Glühhitze in CN und schwammförmiges Pd.  $\text{Pd}(\text{CN})_2$  ist das einzige Cyanmetall, welchem durch  $\text{HgO}$  das Cyan nicht entzogen werden kann. Seine Unlöslichkeit und Beständigkeit ermöglichen eine leichte Trennung des Pd von anderen Metallen. Bildet mit anderen Cyanmetallen Doppelsalze, welche mit den entsprechenden Pt-Verbindungen isomorph sind (Rössler, W. J. 1866. 175; Fr. 5. 403). Ueber die Verbindungen mit  $\text{NH}_3$  siehe Palladosammine.

**Wasserstoffpalladiumcyanür** ist nicht bekannt;  $\text{Pd}(\text{CN})_2$  löst sich zwar in HCN, scheidet sich jedoch nach dem Verdunsten wieder unverändert ab.

**Kaliumpalladiumcyanür**  $\text{Pd}(\text{CN})_2 + 2\text{KCN} + 3\text{H}_2\text{O}$  wird durch Verdunsten der Lsgn. von Ammoniumpalladiumchlorür, Palladiumcyanür oder Palladiumschwamm in KCN-Lsg. erhalten. Farblose Säulen oder treppenförmige, prismatische Aggregate des monoklinen Systems; verwittert an der Luft unter Verlust von 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Zuweilen kryst. aus den Lsgn. direkt ein Salz mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in perlmutterglänzenden Blättchen, derben Krusten oder Aufblähungen. Aus der wässrigen Lsg. scheidet sich allmählich, sogleich auf Zusatz von Säuren  $\text{Pd}(\text{CN})_2$  ab;  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NH}_4\text{HS}$  fällen  $\text{PdS}$ ; Zn metallisches Pd. Die Nitrate von Ag,  $\text{Hg}_2\text{O}$  und Pb geben weisse Niederschläge,  $\text{CuSO}_4$  fällt blau. Die Lsg. zersetzt sich durch Einleiten von Cl, indem sie sich tiefbraun färbt unter Abscheidung von  $\text{Pd}(\text{CN})_2$ .

**Natriumpalladiumcyanür**  $\text{Pd}(\text{CN})_2 + 2\text{NaCN}$  kryst. mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (mitunter 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ ) aus der Lsg. des  $\text{Pd}(\text{CN})_2$  in NaCN. Farblose, monokline Kryst., an der Luft nicht verwitternd.

**Baryumpalladiumcyanür**  $\text{Pd}(\text{CN})_2 + \text{Ba}(\text{CN})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  wird erhalten durch Zersetzung des Kupfersalzes mittelst  $\text{BaH}_2\text{O}_2$  und Abdampfen der vom Barytüberschuss befreiten Lsg. oder nach Weselsky (B. 1869. 588) durch Einleiten von HCN in ein Gemisch von gleichen Mol.  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{Pd}(\text{CN})_2$ , welches in  $\text{H}_2\text{O}$  vertheilt ist. Grosse Kryst. des monoklinen Systems (Keferstein, P. A. 99. 275).

**Magnesiumpalladiumcyanür**  $\text{Pd}(\text{CN})_2 + \text{Mg}(\text{CN})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  leicht in  $\text{H}_2\text{O}$ , lösl. seidenglänzende Nadeln.

**Palladiumcyanid**  $\text{Pd}(\text{CN})_4$  ist in der blutrothen Lsg. enthalten, welche entsteht, wenn eine Lsg. von  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  mit fein geriebenem Kaliumpalladiumchlorid geschüttelt wird; zersetzt sich aber bald unter Entfärbung.

**Palladiumsulfocyanür**  $\text{Pd}(\text{CNS})_2$  soll nach Kern (Ch. N. 32. 242) durch Vermischen der Lsgn. von  $\text{PdCl}_2$  oder  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  mit  $\text{KCNS}$  oder  $\text{NH}_4\text{CNS}$  erhalten werden. Ein Doppelsalz mit  $\text{KCNS}$  ist von Croft (Ch. N. 1867. 53) beschrieben; dasselbe bildet grosse, rubinrothe Kryst., welche  $\text{H}_2\text{O}$ -frei, in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. lösl. sind und in höherer T. unter Zersetzung schmelzen.  $\text{HNO}_3$  verwandelt das Salz in eine weisse, S-freie Verbindung.

### Palladiumlegirungen.

Mit **As** und **Sb** vereinigt sich Pd unter Feuererscheinung zu einer spröden Legirung.

**Pd** und **Bi** zu gleichen Theilen zusammengeschmolzen, geben eine graue Legirung von der Härte des Stahls, SG. 12,587.

**Pd** und **Sn** vereinigen sich unter Feuererscheinung; zu gleichen Theilen ist die Legirung grauweiss, sehr spröde, von feinkörnigem Bruch und SG. 8,175; Pd mit 6 Thln. Sn bei Rothglut zusammengeschmolzen (Deville und Debray, A. ch. [3] 56. 385), liefert nach Behandeln mit  $\text{HCl}$  feine, glänzende Blättchen  $\text{Pd}_3\text{Sn}_2$ .

**Pd** und **Ba** gibt vor dem Knallgasgebläse eine silberweisse Legirung, welche leicht oxydirbar ist.

**Pd** und **Zn** schmelzen in wechselnden Verhältnissen zusammen; aus der Legirung wird durch  $\text{HCl}$  alles Zn ausgezogen (Deville und Debray l. c.).

**Pd** und **Pb**. Gleiche Theile Palladiumblech und Pb im Porzellantiegel geglüht, schmelzen leicht unter Feuererscheinung zusammen zu einer nach dem Erkalten schön kryst., spröden und grauweissen Legirung. Wird dieselbe, in Stücke gebrochen, der Einwirkung von  $\text{CO}_2$  und Luft ausgesetzt, alsdann wiederholt mit Essigsäure gewaschen und, nachdem sie fein zerrieben, dieser Operation wiederholt unterworfen, so bleibt  $\text{Pd}_3\text{Pb}$  zurück als kryst., stahlgraues, schwer schmelzbares Pulver, SG. 11,255 (Bauer, Ber. 1871. 451).

**Pd** und **Cu**. Die Legirung von gleichen Theilen Cu und Pd ist nach Chenevix gelbbraun, härter als Stabeisen, SG. 10,392; bildet nach Clarke, vor dem Knallgasgebläse geschmolzen, ein blasses, sehr politurfähiges, von der Feile leicht anzugreifendes, ziemlich leicht schmelzbares Metall; die Legirung von 4 Thln. Cu und 1 Thl. Pd ist weiss, dehnbar.

**Pd** und **Ag**. Die Legirung von 34 Thln. Ag und 66 Thln. Pd hat das SG. 11,45 und absorbirt, wie reines Pd, H in ziemlich bedeutender Menge (Graham, C. r. 68. 1514). Das Gemisch von 5 Thln. Pd und 4 Thln. Ag absorbirt bei dunkler Rothglut 20,5 Vol. H (Graham, Phil. Mag. [4] 32. 503). Eine Legirung von 1 Thl. Ag und 9 Thln. Pd wurde von den Zahnärzten angewandt.

**Palladiumamalgam** bildet sich, wenn die wässrige Lsg. eines Pd-Salzes mit überschüssigem Hg längere Zeit geschüttelt wird; ist

das Pd-Salz im Ueberschuss, so erhält man ein graues Pulver  $\text{Hg}_2\text{Pd}$ ; durch Glühen kann das Hg nach Wilm nicht vollständig entfernt werden.

**Pd und Fe.** Die Legirung mit Fe ist sehr spröde; eine Legirung von 1 Thl. Pd und 100 Thln. Stahl wurde für physikalische Instrumente, welche auf der Schneide vollkommen glatt sein müssen, empfohlen.

**Pd und Ni** vereinigen sich vor dem Knallgasgebläse zu einer ungleichmässig glänzenden, sehr dehnbaren Legirung. Die Legirung aus gleichen Theilen Ni und Pd hat das SG. 11,22 (Graham, C. r. 68. 1511).

**Palladiumgold** kommt in der Natur vor in einem Eisenglanze bei Porpez in Brasilien (Ore poudre, faules Gold), welches nach Berzelius 85,98 Au, 9,58 Pd und 4,17 Ag enthält. Eine andere Palladiumgoldlegirung (Mallet, Ch. N. 46. 216) von Taguaril bei Subara besteht nach Seamon (nebst Spuren von Ag und Fe) aus 91,06 Au und 8,21 Pd, welchem Verhältniss die Formel  $\text{Au}_6\text{Pd}$  entspricht, SG. 15,73. — Pd und Au schmelzen unter Feuererscheinung zusammen; die Legirung zu gleichen Theilen ist grau, von der Farbe des Stabeisens, weniger dehnbar, als die Bestandtheile für sich und hat das SG. 11,079. Die Legirung von 1 Thl. Pd und 4 Thln. Au ist weiss, hart und dabei dehnbar; die mit 6 Thln. Au ist fast rein weiss. — Das Gemisch von 75,21 Pd und 24,79 Au hat nach Graham (l. c.) das SG. 13,1 und absorbirt als negativer Pol einer Batterie 464,2 Mol. H.

**Pd und Pt** zu gleichen Theilen zusammengeschmolzen, bilden ein graues Metall von der Härte des Stabeisens, SG. 15,14; die Legirung aus 76,03 Pd und 23,97 Pt (Graham l. c.) hat das SG. 12,64 und absorbirt als negativer Pol einer Batterie 702 Vol. H.

Legirungen von Pd sind auch vorgeschlagen worden zur Herstellung gewisser Theile in Taschenuhren, weil dieselben ganz frei sind von magnetischen und diamagnetischen Eigenschaften (Ch. C. 1888. I. 1329).

Philipp.

## Iridium.

Ir; AG. 192,5; W. 2. 4. 6. 8.

**Geschichtliches.** Wurde 1802 von Smithson Tennant im Pt-Erze entdeckt. Löst man letzteres in Königswasser, so bleibt ein Rückstand, dessen Untersuchung Tennant (Philos. Transact. 1804. 411), sowie ziemlich gleichzeitig Descotils (A. Gehl. 2. 73), Foucroy und Vauquelin (A. Gehl. 3. 362) auf das Vorhandensein eines neuen Metalls führte. Der Name deutet auf die verschiedene Farbe seiner Salzlsgn. (Kopp, Geschichte d. Ch. 4. 228).

**Vorkommen.** In den Pt-Erzen mit Pt und anderen Metallen legirt, als Osmiumiridium und als Platiniridium. **Zusammensetzung:**

### Osmiumiridium.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Os . . . . .	21,0	23,01	35,10	38,94	43,40	27,30	75	24,1
Ir . . . . .	77,2	70,36	57,80	53,27	53,50	55,24	25	72,9
Pt . . . . .	1,1	0,41	—	0,15	—	10,08	—	—
Rh . . . . .	0,5	4,72	0,63	2,64	2,60	1,51	—	—
Ru . . . . .	0,2	—	6,37	—	0,50	5,85	—	—
Cu . . . . .	—	1,50	—	—	—	—	—	—
Fe . . . . .	—	—	0,16	—	—	—	—	2,6

Nr. 1 bis 5 nach Deville und Debray (A. ch. [3] 56. 481). 1 und 2 vom Ural, 3 aus Columbia, 4 aus Borneo, 5 aus Californien, 6 nach Claus (Beitr. 60) von Nischne-Tagilsk, 7 nach Berzelius (P. A. 32. 232) vom Ural, 8 nach Thomson aus Brasilien.

### Platiniridium.

	1	2		1	2
Ir . . . . .	76,85	27,79	Rh . . . . .	—	6,86
Pt . . . . .	19,64	55,44	Cu . . . . .	1,78	3,10
Pd . . . . .	0,89	0,49	Fe . . . . .	—	4,14

Nach Svanberg (K. Sv. Vetensk. Akad. Handl. 1834. 84) 1 von Nischne-Tagilsk, 2 aus Brasilien. Rohes „Iridiumoxyd“ von der russischen Münze enthielt Ir + Verlust 52,7 Pt, 3,8, Rh 1,8. Pd 0,4. Fe 0,7, Cu 0,6, flüchtige Substanz 28, lösliche 12% (Deville und Debray, A. ch. [3] 61. 81).



**Darstellung.** a) Vorbereitende Operationen. Behufs vorläufiger Reinigung und Zertheilung entfernt man durch Schlämmen und Zerreiben mit  $H_2O$  die in den Pt-Rückständen oder im Osmiumiridium vorkommenden fremden Mineralien (Claus, Beitr. 6; Berzelius, P. A., 15. 208; Vauquelin, A. ch. 89. 150 und 225) oder man schmilzt 300 bis 400 g Rückstände mit 1 Thl. Pb und 1 bis 2 Thln.  $PbO$  im hessischen Tiegel bei Rothglut  $\frac{1}{2}$  Stunde, behandelt mit verd.  $HNO_3$  und hierauf mit Königswasser (Martius, A. 107. 360). Das zurückbleibende Osmiumiridium wird durch ein feines Seidensieb abgesiebt (Deville und Debray, A. ch. [3] 56. 415 und 431). Pulverige Rückstände oder Erze schmilzt man mit trockener Soda und zieht mit heissem  $H_2O$  aus (Gibbs, Sill. Am. J. [2] 31. 68). Vor dem eigentlichen Aufschliessen entfernt man möglichst viel Os und Ru durch gelindes Glühen von Osmiumiridium in einem durch  $KOH$  oder  $H_2SO_4$  getrockneten und von organischen Substanzen befreiten O-Strom (Berzelius, K. Sv. akad. Handl. 1828. 57; Frémy, A. ch. [3] 44. 389); durch Erhitzen mit 8 bis 10 Thln. Zn auf Rothglut, Behandeln mit  $HCl$  und weiter nach Frémy's Verfahren (Deville und Debray, A. ch. [3] 56. 402), durch direktes Schmelzen mit  $KOH$  und  $KNO_3$  (Gibbs, Sill. Am. J. [2] 31. 65). Zum Aufschliessen schmilzt man feingepulvertes Osmiumiridium oder die Rückstände wiederholt mit  $KNO_3$  in einer Porzellanretorte, zieht jedesmal mit  $H_2O$ , dann mit  $HCl$  aus und dest. beide Flüss. mit  $HCl$ ,  $HNO_3$  oder Königswasser (Vauquelin, Berzelius, Gml.-Kraut. Hdb. 4. Aufl. III, 703 (18 bis 25); 706 (23 bis 26); 709 (27); 713; A. ch. 89. 150. 225; Schw. 24. 21; P. A. 13. 435, 527; 15. 208). Durch Schmelzen mit  $KOH$  im Ag-Tiegel, Ausziehen mit  $H_2O$ , dann mit  $HCl$  und wiederum Schmelzen mit  $KOH$  (Wollaston, Gml.-Kraut. Hdb. 6. Aufl. III, 1281; Phil. Trans. 1804. 419). Man schmilzt mit  $KNO_3$ , giesst die Schmelze aus, dest. die zerkleinerte Masse mit  $HNO_3$ , zieht den Rückstand mit  $H_2O$  aus und löst in  $HCl$ . Ir und Os werden aus dieser Lsg. als Doppelchloride mit  $NH_4Cl$  abgeschieden (Frémy, C. r. 18. 144). Durch Schmelzen mit  $Na_2CO_3$  und S (Weiss-Döbereiner, A. 14. 16; Fellenberg, P. A. 41. 210; 44. 220; siehe dazu Claus Ansicht, N. Petersb. akad. Bl. 4. 467; Gibbs, Sill. Am. J. [2] 31. 66).

b) Reingewinnung. 1. Osmiumiridium wird mit verknistertem  $NaCl$  in einem weiten und langen Glasrohr unter Anwendung eines feuchten Cl-Stromes zum schwachen Glühen erh.; die sich hierbei verflüchtigende Ueberosmiumsäure wird kondensirt. Beim Behandeln des Röhreninhaltes mit  $H_2O$  lösen sich die Natriumdoppelchloride von Ir, Os, Rh, Pt, Pd und Ru, die Lsg. wird filtr. und in der Siedehitze ein starker  $H_2S$ -Strom eingeleitet. Pt, Pd, Rh und Os werden leicht, Ru weniger leicht gefällt, Ir wird zu Sesquichlorid reduziert und erst nach langer Einwirkung gefällt. Man unterbricht das Einleiten von  $H_2S$ , sobald sich auf den schwarzen Sulfiden hellorangelgelbes Schwefeliridium auszuschcheiden beginnt. Nach Filtration, Eindampfen und zweimaligem Umkryst. wird ganz reines  $6NaCl.IrCl_6 + 24H_2O$  gewonnen, woraus durch Zusatz von  $NH_4Cl$  und Einleiten von Cl reines Iridiumammoniumchlorid erhalten wird (Wöhler, P. A. 31. 161; Bettendorf, Niederrhein. Sitzungsb.; Claus, N. Petersb. akad. Bl. 4. 467; Schneider, A. suppl. 5. 267). — 2. 3 Thle. Osmiumiridium werden in ein im

Fe-Tiegel schmelzendes Gemenge von 1 Thl. KOH und 1 Thl.  $\text{KClO}_3$  eingetragen. Aus der erkalteten Schmelze löst  $\text{H}_2\text{O}$  bei gelindem Erwärmen Os und Ru. während der Rückstand aus schwarzblauem, Ir enthaltendem Pulver und nicht zersetztem Osmiumiridium besteht; letzteres wird durch wiederholtes Schmelzen in der angegebenen Weise schliesslich entfernt; das erhaltene schwarze Pulver dest. man im Luftstrom; das Destillat wird eingedampft. Das sich ausscheidende Pt-haltige Kaliumiridiumchlorid wird mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  behandelt und aus dem so erhaltenen Iridiumammoniumchlorid durch Erwärmen mit 2 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser das Pt entfernt. Durch Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  geht das Ir wieder in Chlorid über, nach nochmaligem Reduziren mit  $\text{H}_2\text{S}$  und Zusatz von etwas  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wird Iridiumammoniumchlorid in grossen Säulen und vollständig rein erhalten (Fritsche und Struve, J. pr. 37. 483; Claus, A. 107. 134, 141; J. pr. 42. 351, 363; N. Petersb. akad. Bl. 4. 476; Beitr. 12; Carey Lea, Sill. Am. J. [2] 38. 81; Gibbs, Sill. Am. J. [2] 34. 342; Gmelin-Kraut, 6. Aufl. III, 1282 und 1285). — 3. Nachdem der grösste Theil von Os und Ru durch Rösten verflüchtigt ist, wird mit 4 Thln.  $\text{KNO}_3$  geschmolzen, mit Königswasser und hierauf mit  $\text{H}_2\text{O}$  behandelt. Man erhält ein Gemenge von Iridiumchlorid und Kaliumiridiumchlorid (Frémy, A. ch. [3] 44. 385). — 4. 90 g gereinigtes und gepulvertes Erz oder Pt-Rückstände schmilzt man mit 180 g  $\text{KNO}_3$ , 90 g KOH im Ag-Tiegel 1 bis 1,5 Stunden bei starker Rothglut. Die Schmelze wird von dem nicht zersetzten Material abgegossen, nach dem Erkalten und Zerkleinern mit 14 l  $\text{H}_2\text{O}$  bis zur Auflösung geschüttelt und im Dunkeln zum Absitzen hingestellt. Der pulverige, schwarze Bodensatz wird wie oben mit  $\text{KNO}_3$  und KOH geschmolzen (Claus, Beitr. 6; N. Petersb. akad. Bl. 4. 469, 475; Beitr. 7; Gibbs, Sill. Am. S. [2] 31. 68) und wie in 2. angegeben weiter behandelt. Die Schmelze kann auch nach dem Zerkleinern mit Alk.-haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  gekocht werden, wodurch überosmiumsaures KOH zu osmiumsaurem, das Kaliumruthenat zu unlösl. Hydroxyd reduziert werden (Gibbs l. c.). Die erhaltenen schwarzen Oxyde dest. man mit starker HCl, verdampft den Retorteninhalt zur Trockene, löst in  $\text{H}_2\text{O}$  und dampft wiederholt mit HCl ein. Man versetzt nun mit kaltes. KCl-Lsg. in reichlichem Ueberschuss und behandelt die sich abscheidenden Kaliumchloriddoppelsalze des Ir, Rh, Ru und Pt nach einer der folgenden Methoden. a) Die Doppelchloride werden fein zerrieben, mit 4 bis 5 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  unter Zusatz von Natriumnitrit und schwachem Alkalisiren mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gekocht. Beim Erkalten scheidet sich aus der Lsg. wenig Ir-haltiges Kaliumplatinchlorid ab. Nach dem Abfiltriren des erh. Kaliumplatinchlorides nochmaliges Kochen des Filtrats mit Natriumnitrit und während dem Zusatz von Schwefelnatrium im Ueberschuss. Das Filtr. enthält nun nur Ir als salpetrigsaures Na-Doppelsalz; es wird durch Kochen mit HCl in Chlorid übergeführt und nach Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. zur Trockene eingedampft. Das erhaltene Iridiumammoniumchlorid reinigt man durch Umkryst. aus  $\text{H}_2\text{O}$  (Gibbs, Sill. Am. J. [2] 31. 70; 34. 353). b) Die gepulverten Doppelchloride werden mit nicht mehr Natriumnitrit versetzt, als nöthig, um  $\text{IrCl}_4$  zu  $\text{Ir}_2\text{Cl}_6$  zu reduzieren, man neutralisirt mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und kocht. Nach dem Erkalten, Filtriren und Waschen mit möglichst wenig  $\text{H}_2\text{O}$  fügt man Luteokobaltchloridlsg. hinzu, bis sich kein ledergelber, schnell

absitzender Niederschlag mehr bildet, filtr. und wäscht erst mit siedendem  $H_2O$ , zuletzt mit siedender verd.  $HCl$  aus. Der Niederschlag, der  $[12NH_3 \cdot Co_2]Cl_6 \cdot Ir_2Cl_6$  und  $[12NH_3 \cdot Co_2]Cl_6 \cdot Rh_2Cl_6$  enthält, wird mit Kalilauge gekocht, bis sich kein  $NH_3$  mehr entwickelt. Das abgeschiedene, schwarze Pulver löst sich leicht in  $HCl$ , die Lsg. wird eingedampft und durch kochenden absoluten Alk. das Kobaltchlorür ausgezogen. Die im Rückstand befindlichen Metalle Ir und Rh werden nach a) von einander getrennt (Gibbs, Sill. Am. J. [2] 37. 57).

— 5. Das gereinigte und mit Hülfe von Zn gepulverte Erz wird mit 3 Thln. Baryumsuperoxyd und 1 Thl. Baryumnitrat oder mit letzterem allein 1 Stunde auf Ag-Schmelzhitze erh. Die Schmelze wird fein gepulvert, mit  $HNO_3$  behandelt und zur Fällung des Baryts mit genau entsprechender Menge  $H_2SO_4$  versetzt. Das Filtr. von  $BaSO_4$  dampft man mit überschüssiger  $HCl$  und  $NH_4Cl$  bei  $60^\circ$  ein. Der Rückstand wird wiederholt mit konz.  $NH_4Cl$ -Lsg. behandelt. Man erhält schliesslich etwas Ru enthaltendes Iridiumammoniumchlorid. Nach dem Glühen und Reduktion mit H werden die keine Legirung bildenden Metallgemenge mit  $KOH$  und  $KNO_3$  geschmolzen; der jetzt bleibende Rückstand wird im Kohlentiegel weiss geglüht und im Knallgasgebläse geschmolzen (Deville und Debray, A. ch. [3] 56. 431; C. r. 78. 1502 und 1509; A. ch. [3] 61. 86; Technologiste 1874. 194).

— 6) Pt-Rückstände werden mit 3 Thln. eines Gemenges von gleichen Theilen  $KNO_3$  und  $Na_2CO_3$  bei lebhafter Rothglut geschmolzen, die erkaltete Masse zieht man mit  $H_2O$  aus, behandelt mit Königswasser, dampft ein, löst in verd.  $HCl$  und fällt bei ca.  $70^\circ$  mit  $H_2S$ . Die Sulfide werden mit  $H_2SO_4$  erw., bis die Entwicklung von  $SO_2$  aufgehört, und nach Verdünnen und Auswaschen in Königswasser gelöst. Die mit konz.  $NH_4Cl$ -Lsg. versetzte und stark eingeeengte Lsg. lässt man mehrere Tage stehen und wäscht den erhaltenen Niederschlag mit verd.  $NH_4Cl$ -Lsg. aus. Wird nun mit  $H_2O$  behandelt, so geht Ru-Salz in Lsg., während der Rückstand aus Iridium- und Platinammoniumchlorid besteht und mit  $H_2S$  weiter behandelt werden kann (Guyard, C. r. 56. 1177; J. 1863. 290; Claus, Beitr. 8).

— 7. Wird Osmiumiridium unter Natronlauge der Elektrolyse unterworfen, so erhält man nach kurzer Zeit eine tieforangefarbene Lsg. von osmium- und rutheniumsaurem Natron. Das übrigbleibende Osmiumiridium liefert mit Königswasser eine grüne, viel Ir enthaltende Lsg. Nach Abscheidung des Rh entfernt man die überschüssige  $H_2SO_4$  und glüht stark in einem hessischen Tiegel, wobei Iridiums sesquioxyd und  $Na_2SO_4$  gebildet werden (Wöhler, A. 146. 376; J. 1868. 193; Bunsen, A. 146. 282).

— 8. Rohes Iridiumoxyd glüht man im Kohlentiegel, wäscht mit kochendem  $H_2O$  und erh. den getrockneten Rückstand mit  $H_2SO_4$ . Durch Behandeln mit Königswasser wird Pt und etwas Rh beseitigt; der Rest des letzteren Metalles lässt sich, wenn auch schwierig, durch Schmelzen mit  $KHSO_4$  entfernen (Deville und Debray, A. ch. [3] 61. 84).

— 9. Pt-Rückstände werden unter Zusatz von  $ZnCl_2$  mit 20 bis 30 Thln. Zn längere Zeit geschmolzen und durch Eingiessen in kaltes  $H_2O$  granulirt. Zn wird durch  $HCl$  entfernt und der Rückstand nach dem Vermischen mit dem gleichen Gewicht  $NaCl$  im feuchten Cl-Strom geglüht. Den das Ir und einen Theil des Os enthaltenden Rückstand löst man in  $H_2O$ , die von dem Unlös. abgegossene Flüss. wird mit konz.

$\text{HNO}_3$  erh., worauf man durch Zusatz von  $\text{KCl}$  den grössten Theil des Ir als kryst., schwarzes Iridiumkaliumchlorid erhalten kann; die Mutterlauge wird mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zur Trockene eingedampft, der Rückstand stark geglüht und mit  $\text{H}_2\text{O}$  behandelt. Das zurückbleibende Iridiumoxydnatron wird mit Kaliumbisulfat erh. und mit  $\text{H}_2\text{O}$  ausgelaugt (Wöhler, P. A. 31. 161; A. 104. 368; 107. 357). — 10. Verfahren 5. ist von Deville und Debray (C. r. 78. 1502) etwas modifizirt worden. Osmiumiridium wird in üblicher Weise mit  $\text{Zn}$  geschmolzen, mit  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  geglüht und nach dem Erkalten mit  $\text{H}_2\text{O}$  behandelt. Den aus Iridiumoxyd und Baryumosmat bestehenden Rückstand kocht man mit  $\text{HNO}_3$ , wobei sich das äusserst giftige Osmiumtetroxyd verflüchtigt. Aus der rothen Lsg. fällt Baryt Iridiumoxyd, dasselbe löst man in Königswasser und fällt mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Iridiumammoniumchlorid. Letzteres wird mit  $\text{KNO}_3$  geglüht, mit  $\text{H}_2\text{O}$  ausgelaugt und der Rückstand mit  $\text{Pb}$  geschmolzen; beim Erkalten scheidet sich dann Ir kryst. aus. — 11. Zur Reduktion des nach 1. gewonnenen Iridiumchlorides zu Sesquichlorid lässt sich auch  $\text{KCN}$  verwenden; vermeidet man einen Ueberschuss davon, so geht kein Platinchlorid in lösl. Chlorür oder Cyanür über (Wöhler und Mucklé, A. 104. 368). — 12. Die Trennung der einzelnen Pt-Metalle kann durch Darstellung der Cyanbaryumdoppelverbindungen ebenfalls erreicht werden. Baryumplatincyranür lässt sich von dem entsprechenden Ir-Salz durch seine leichtere Löslichkeit in  $\text{H}_2\text{O}$  trennen (Martius, A. 107. 360).

**Eigenschaften.** Das durch Glühen von Iridiumammoniumchlorid erhaltene Metall bildet eine graue, schwammige Masse, die durch Behandeln mit  $\text{H}$  in einen dem Platinschwamm ähnlichen Körper (Iridiumschwamm) übergeht. SG. 15,8629. Glüht man Kaliumiridiumchlorid mit überschüssigem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , wäscht aus und reduziert das zurückbleibende Sesquioxid mit  $\text{H}$ , so erhält man Ir als graues Pulver. Durch Pressen und Weissglühen lässt es sich in eine zusammenhängende, politurfähige Masse verwandeln. SG. 15,588. Die Farbe des Ir steht zwischen der des  $\text{Ag}$  und  $\text{Sn}$  (Bunsen, P. A. 41. 207). S.  $2300^\circ$  (v. d. Weyde, B. 1879. 441). Im Knallgasgebläse auf einer Kalkunterlage geschmolzen gewesenes Ir lässt sich mit dem Hammer etwas breitschlagen (Hare, Sill. Am. J. [2] 2. 365). S.  $2200^\circ$  (v. d. Weyde, Carnelley's Melting and boiling point tables, London 1885),  $1950^\circ$  (Violle, C. r. 89. 702),  $2500^\circ$  (R. Pictet, C. r. 88. 1317). SG. 21,15 bei  $17,5^\circ$  (Deville und Debray, A. ch. [3] 61. 86, 432), 22,421 (Deville und Debray, C. r. 81. 839). Hare 21,83. Den nicht unerheblichen Unterschied im SG. des geschmolzenen und des pulverigen Ir leitet Berzelius von einer Allotropie her (A. 61. 1). Spez. Wärme 0,0323 zwischen  $0^\circ$  und  $100^\circ$ , 0,0401 zwischen  $100^\circ$  und  $1400^\circ$  (Violle, C. r. 89. 195). Linearer Audehnungskoeffizient  $\beta = 0,000700$  bei  $40^\circ$  (Fizeau, C. r. 68. 1125; G. A. 138. 26). Auf glasirtem Porzellan eingebranntes Iridiumschwarz verflüchtigt sich im Porzellangutofen fast vollständig (Elsner, Chem. techn. Mitth. 1857/58. 36; J. 1866. 36). Der durch längeres Erwärmen einer Lsg. von Iridiumoxydsulfat mit Alk. erhaltene Iridiummohr verwandelt Alk. in Essigsäure, erglüht aber im Alk.-Dampf nicht. Setzt man ein Gemisch von Iridiumoxydsulfat und Alk. oder Ameisensäure dem Sonnenlicht bei gewöhn-

licher T. aus, erh. den abgeschiedenen Iridiummohr mit viel  $H_2O$  bis zum Sieden, trocknet bei  $100^\circ$  und bringt ihn auf ein mit Alk. befeuchtetes Papier, so erfolgt starkes Erglühen unter Annahme der Farbe des geglühten Ir (Döbereiner, Schw. 63. 465). Dampft man eine Lsg. von Iridiumsulfid mit Königswasser ein, mischt mit der doppelten Menge Alk. von  $80\%$ , überzieht Glas mit der Mischung und glüht, so erhält man einen Metallspiegel, der gleichfalls auf Alk. entzündend wirkt (Böttger, J. pr. 3. 276). Reines, geglühtes Ir wird von Säuren nicht angegriffen, Iridiumschwarz ist in Königswasser lösl.; Glühen im Cl-Strom liefert fein vertheiltes Iridiumssequichlorid.

Ir, das in Körnern oder undeutlichen Kryst. dem Pt beigemengt ist, ist von den helleren Vorkommnissen des letzteren nur äusserst schwer zu unterscheiden. Die daran beobachteten Formen sind der Würfel, seltener  $\infty O \infty, O \infty O$ , noch seltener  $O \infty O \infty, \infty O$ , am seltensten  $\infty O \infty, \infty O \frac{1}{2} \infty O_3$ ; SG. für octaëdrische Kryst. 22,7700 bis 22,7755, für hexaëdrische 22,6472 bis 22,6681, für die von Ssucho-Wissim 22,6472 bis 22,7735 und für die von Newjansk 22,8053 bis 22,8361 (P. v. Jeremjew, Z. f. Kryst. 3. 436). Ir nimmt als Schwamm oder körnig-kryst. Masse beim Glühen im Luftstrom um  $4,55\%$  zu, eine Zahl, welche einem Oxyde  $Ir_2O(IrO = 5,11\%)$  entsprechen würde. H reduziert das gebildete Oxyd momentan unter Feuererscheinung (Wilm, B. 1882. 2225; W. 1882. 240; Bl. [2] 38. 611). Bei hinreichender Hitze zersetzt sich das Oxyd wieder und gestattet dadurch die Erforschung der Dissociationsspannung bei verschiedenen Tn.

Dissociations- spannung	T.
822,8	5
1003,3	203,3
1112,0	710,7
1139	745,0

(Deville und Debray, C. r. 87. 441; Ch. C. 1878. 682; Phil. Mag. [5] 6. 394; J. 1878. 123). Mit Zn verbindet sich Ir unter Wärmeentwicklung; die Legirung gibt bei Behandlung mit HCl Rückstände, welche bei  $300^\circ$  eine von lebhafter Wärmeentwicklung begleitete Umwandlung in eine isomere Modifikation erleiden. Die schwarzen Rückstände sind vor jener Wärmeentwicklung mehr oder weniger in Königswasser lösl., nach derselben nicht.

Ir-Verbindungen werden durch  $Na_2CO_3$  in der oberen Oxydationsflamme eines Bunsenbrenners zu Ir reduziert, das nach dem Zerreiben ein graues, nicht duktiles, in Königswasser unlösl. Pulver bildet (Bunsen, A. 138. 257). Die Alkalidoppelchloride der Iridoverbindungen lösen sich mit grüner Farbe in  $H_2O$ . KOH färbt diese Lsg. gelb unter Bildung eines geringen grünlichen Niederschlages, beim Erhitzen: schwarze Fällung; während des Erkaltsens wird die Lsg. durch Oxydation schön violett-blau. Fügt man mit KOH gleichzeitig Alk. zu, so entsteht beim Erwärmen sofort ein schwarzer Niederschlag, die Flüss. färbt sich aber beim Erkalten nicht blau.  $NH_3$  und Alkalikarbonate reagieren in der Kälte nicht, verhalten sich beim Erwärmen aber dem KOH analog. Natriumformiat scheidet Ir als schwarzen Niederschlag ab.  $AgNO_3$  gibt einen bräunlichen, in  $NH_3$  unlösl. und dadurch weiss werdenden

Niederschlag von Silberiridiumsesquichlorid.  $\text{NaNO}_2$  bildet beim Erwärmen ein lösl. orangegelbes Doppelsalz, das beim Kochen mit  $\text{HCl}$  Iridiumtetrachlorid liefert.  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NH}_4\text{SH}$  färben die Lsg. braun und fallen beim Erhitzen braunes Iridiumsulfid. Oxydationsmittel ( $\text{Cl}$  und  $\text{HNO}_3$ ), färben die Flüss. braun durch Bildung von Tetrachlorid. Die Lsgn. der Iridverbindungen sind dunkelrothbraun und zeigen folgendes Verhalten:  $\text{KOH}$  grüne Färbung und bräunlichschwarzen Niederschlag von Kaliumiridichlorid. Erh. man die Flüss. und setzt sie längere Zeit der Luft aus, so entsteht zuerst eine röthliche, dann schön blaue Färbung, beim Eindampfen bleibt in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. Iridiumoxyd zurück.  $\text{NH}_3$  bewirkt gleiche Färbung und einen bräunlichschwarzen Niederschlag des  $\text{NH}_4$ -Doppelsalzes, nach Verjagen des  $\text{NH}_3$  färbt sich die Flüss. blau unter Bildung eines blauen Niederschlags. Alkalikarbonate liefern einen hellrothbraunen Niederschlag, der sich bald löst.  $\text{BaCO}_3$  färbt sich beim Kochen blau, aus einer Lsg. von Iridisulfat wird schon bei gewöhnlicher T. Iridihydroxyd gefällt.  $\text{KCl}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  geben schwarzbraune bis schwarzrothe Niederschläge der betreffenden Doppelchloride. Natriumformiat erzeugt bei langem Erhitzen einen schwarzen Niederschlag von Ir. Heisse wässrige Iridiumammoniumchloridlsg. gibt mit Oxalsäure Sesquichlorid. Ferrocyankalium entfärbt die Tetrachloridlsg. unter Bildung von Sesquichlorid,  $\text{FeSO}_4$  entfärbt ebenso,  $\text{AgNO}_3$  gibt einen blauen, bald weiss werdenden Niederschlag. Die Lsgn. des Kalium- und Ammoniumdoppelchlorides werden beim Kochen mit  $\text{KNO}_3$  erst grün, dann gelb gefärbt, gleichzeitig scheidet sich eine weisse, in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HCl}$  unlösl. Verbindung ab.  $\text{NH}_4\text{HS}$  fällt im Ueberschuss lösl. Schwefeliridium,  $\text{H}_2\text{S}$  wirkt erst nach einiger Zeit reduzierend, und fällt Iridiumsulfid. Das Ir wird stets als Metall bestimmt; die meisten Ir-Verbindungen lassen sich durch Glühen mit  $\text{H}$  leicht reduzieren (Brunner, P. A. 122. 153; Rose. Hdb. d. analyt. Chem. 6. Aufl. II. 212. 240; 247. 935; Gmel.-Kraut. 6. Aufl. III, 1290, 1292, 1294; Claus, A. 107. 132; Gibbs, Sill. Am. J. [2] 34. 345; Fresenius, Qualitative Analyse 224). Das thermische Phänomen, welches die Zustandsänderung der Rückstände der Zinkiridiumlegirung begleitet, ist so deutlich, dass es zur Entdeckung kleiner Mengen Ir im Pt sich eignet. Man schmilzt das zu untersuchende Pt mit Zn zusammen, löst die Legirung in  $\text{HCl}$  und erh. den getrockneten Rückstand in einer Pt-Schale auf  $300^\circ$ ; ist Ir zugegen, so erfolgt an verschiedenen Punkten lebhaftes Erglühen (Deville und Debray, C. r. 94. 1557; Ch. C. 1882. 468; J. 1882. 1387). Erh. man Ir-Salze mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und fügt eine kleine Menge Ammoniumnitrat hinzu, so entsteht eine prächtige blaue Färbung, durch welche noch 0,001 mg Ir nachweisbar ist. Bei Anwesenheit von  $\text{HCl}$  und Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  entsteht rosenrothe Färbung; die Reaktion ist ebenfalls sehr empfindlich (Lecoq de Boisbaudran, C. r. 96. 1336; Ch. N. 240).

Atomgewicht. Nach Seubert (B. 1878. 1767) 192,744; nach Berzelius (P. A. 13. 435 und 527; 15. 208) 198, Meyer und Seubert berechnen 192,5. Ir verhält sich in seinen Verbindungen zwei-, vier-, sechs- und achterthig.

Anwendung. Ir dient zur Darstellung von ganz besonders festen und widerstandsfähigen Legirungen mit Pt. Eine Legirung von 10 Thln. Ir

und 90 Thln. Pt dient zur Herstellung von Normalmetermassstäben. Gefäße aus Pt mit 25 bis 30% Ir werden von Königswasser nicht angegriffen. Die Legierungen dienen auch zur Prägung von Münzen, zu Polen von galvanischen Batterien; Spitzen von goldenen Schreibfedern werden aus Ir angefertigt.

## Iridium und Sauerstoff.

**Iridiumoxydul**, Iridooxyd (?) entsteht beim Kochen von Iridiumchlorür mit KOH (Berzelius, K. Sv. Vet. akad. Handl. 1828. 69). Nach Claus (J. pr. 39. 107; A. 107. 136) nur durch Behandeln der schwefelsauren Doppelsalze mit  $K_2CO_3$ ; schwarzes, schweres Pulver.

**Iridiumsесquioxуd**  $Ir_2O_3$ ; MG. 432,88; mit 88,91 Ir, 11,09 O entsteht beim Erhitzen von Kaliumiridiumchlorid mit 2 Thln.  $Na_2CO_3$  oder  $K_2CO_3$ , am besten im  $CO_2$ -Strom. Die Schmelze zieht man mit kochendem  $H_2O$  aus, wäscht auf dem Filter mit  $NH_4Cl$ -haltigem  $H_2O$ . entfernt  $NH_4Cl$  durch gelindes Erwärmen und behandelt, um das Alkali zu beseitigen, mit Säure (Claus, J. pr. 39. 104). Zartes, blauschwarzes Pulver, zersetzt sich nicht bei Rothglut, zerfällt bei höherer T. in Ir und O; H reduziert schon bei gewöhnlicher T. (Wöhler), ebenso organische Körper (Berzelius l. c.).

**Iridiumsесquihydroxyd**  $Ir_2(OH)_6$  entsteht aus Iridiumnatriumchlorid beim Versetzen der Lsg. mit soviel KOH, dass Lsg. erfolgt, und Erhitzen mit Alk. (Claus, N. Petersb. akad. Bl. 2. 173). Versetzt man die Lsg. eines Ir-Doppelsalzes mit wenig KOH im verschlossenen, ganz gefüllten Gefäße, so entsteht ein gelbgrüner Niederschlag, der sich sehr leicht zu Superoxydhydrat oxydirt (Claus l. c.; J. pr. 39. 106).

**Iridiumoxyd**, Iridioxyd  $IrO_2$ ; MG. 224,42; mit 85,75 Ir, 14,25 O entsteht beim Erhitzen von  $IrO_3 \cdot 4K_2O + 2H_2O$  mit 15 Thln. einer äquivalenten Mischung von Br und KCl im Pt-Tiegel und Auswaschen mit  $H_2O$ . Durch Erhitzen von Ir im Luft- oder O-Strom auf helle Rothglut; feine, metallglänzende Nadelchen (Geisenheimer, C. r. 110. 855 bis 857).

**Iridiumtetrahydroxyd**  $Ir(OH)_4$  oder  $IrO_2 + 2H_2O$  entsteht beim Kochen von Iridiumsесquichlorid oder Iridiumchlorid mit KOH,  $Na_2CO_3$  oder Borax (Claus, J. pr. 39. 104; 32. 488). Durch Füllen einer Lsg. von Kaliumiridosulfat mit Alkali (Lecoq de Boisbaudran, C. r. 96. 1236, 1406, 1551). Durch mehrstündiges Kochen des Kaliumiridates mit 30%iger  $NH_4Cl$ -Lsg. Durch Erwärmen einer mit überschüssigem  $NH_4Cl$  versetzten blauen Lsg. des basischen Iridates, welche man bei der Bereitung von  $IrO_3 \cdot 4K_2O + H_2O$  erhält. 3 g Ir werden mit 10 g KOH und 3 g Natriumnitrat 2 bis 3 Stunden im Au-Tiegel auf Rothglut erh., die Schmelze wird mit  $H_2O$  ausgewaschen (Geisenheimer, C. r. 110. 855 bis 857). Schweres, indigblaues Pulver, erglüht plötzlich beim Erhitzen im  $CO_2$ -Strom, indem es alles  $H_2O$  und 1 bis 1,5% O verliert (Claus, N. Petersb. akad. Bl. 2. 179). In verd.  $H_2SO_4$  und  $HNO_3$  fast unlösl., HCl löst vollständig, Lsg. anfangs indigblau, dann chromgrün, zuletzt rothbraun (Claus, J. pr. 39. 104). KOH fällt aus dieser Lsg. blaues Hydrat (Claus, N. Petersb. akad. Bl. 2. 175). Boisbaudran's Hydroxyd ist blauviolett und in verd.  $H_2SO_4$  lösl.

## Iridium und Chlor.

**Iridiumchlorür**, Iridochlorid, Iridiumdichlorid  $\text{IrCl}_2$ ; MG. 263,24; mit 73,13 Ir, 26,87 Cl entsteht beim Ueberleiten von Cl über glühenden Iridiumschwamm (Claus, J. pr. 39. 107). Durch Glühen von Iridiumsulfid in Cl (Fellenberg, P. A. 50. 66). Durch Erhitzen von Iridiumtetrachlorid (S. Skoblikoff, A. 84. 275; Petersb. akad. Bl. 11. 25; J. 1882. 428). Dunkelolivgrüne, unlösl. Masse (Berzelius), kryst., olivgrün, etwas glänzend (Fellenberg), braunes Harz (Skoblikoff).

**Natriumiridiumchlorür(?)** entsteht aus in HCl gelöstem Iridiumchlorür und NaCl; grünes, zerfliessliches, in Alk. lösl. Salz (Berzelius, P. A. 13. 435 und 527; 15. 208; Gmelin-Kraut, 6. Aufl. III. 1315).

**Ammoniumiridiumchlorür(?)** entsteht beim Behandeln von wässrigem Iridiums Sesquichlorid mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  neben Iridiumammoniumchlorid als grüne Krystallmasse (Claus, J. pr. 39. 108; Beitr. 76).

**Iridiums Sesquichlorid**  $\text{Ir}_2\text{Cl}_6$  mit 64,26 Ir und 35,74 Cl entsteht beim Erhitzen des Doppelchlorides, eines Alkalichlorids und Iridiums Sesquichlorids mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Eingiessen der erkalteten Masse in  $\text{H}_2\text{O}$  (Berzelius, P. A. 13. 435 und 527; 15. 208); hellolivengrün, in Säuren und Alkalien unlösl. (Claus, N. Petersb. akad. Bl. 2. 180; J. pr. 39. 100; Berzelius, J. 25. 300).

**Iridiums Sesquichloridhydrat**  $\text{Ir}_2\text{Cl}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Lösen von blauem Iridiumtetrahydroxyd in HCl und Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  (Claus, N. Petersb. akad. Bl. 2. 180).

**Kaliumiridiumsesquichlorid**  $\text{Ir}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ ; MG. 1151,38; mit 51,87  $\text{Ir}_2\text{Cl}_6$ , 38,77 KCl, 9,36  $\text{H}_2\text{O}$ . Feinzerriebenes Kaliumiridiumchlorid übergiesst man mit 8 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ , leitet  $\text{SO}_2$  ein, bis alles mit olivgrüner Farbe gelöst und neutralisirt mit konz.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lsg. (Claus, J. pr. 42. 351). Durch schwaches Rothglühen von Kaliumiridiumchlorid für sich oder mit 0,33 Thln.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und Behandeln mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Claus l. c.). Man reduzirt Iridiumchlorid mit  $\text{H}_2\text{S}$  zu Sesquichlorid, fügt KCl zu und lässt kryst. (Claus, Beitr. 76). Grosse, schiefe, rhombische Prismen, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , unlösl. in Alk., verwittern leicht und überziehen sich mit einem hellgrünen Pulver, verlieren lufttrocken bei  $18^\circ$  9,45%  $\text{H}_2\text{O}$ . Aus der olivengrünen Lsg. fällt  $\text{AgNO}_3$  Silberiridiumsesquichlorid (Claus l. c.).

**Natriumiridiumsesquichlorid**  $\text{Ir}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{NaCl} + 24\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Glühen von Ir-haltigen Pt-Rückständen mit NaCl im Cl-Strom. Auslaugen mit  $\text{H}_2\text{O}$ . Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  und Verdampfen bis zur beginnenden Krystallisation. Olivengrüne Octaëder oder triklone Prismen (Claus, Beitr. 74). Grosse, dunkelbraune, fast undurchsichtige Pyramiden (Karmrodt und Uhrlaub, A. 81. 120; J. 1851. 372; Marignac, Recherches sur les formes crist. Genève 1855. 25; Marignac und Lasaulx, J. f. Mineral. 1875. 138), die leicht verwittern, bei  $50^\circ$  im Krystallwasser schmelzen, in  $\text{H}_2\text{O}$  mit braunrother Farbe lösl., in Alk. unlösl.

**Ammoniumiridiumsesquichlorid**  $\text{Ir}_2\text{Cl}_6 \cdot 6(\text{NH}_4)\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$  aus Natriumiridiumsesquichlorid mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , oder durch Reduktion von Iridium-



**ammoniumchlorid** mit  $\text{H}_2\text{S}$  und Behandeln mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Dunkelgrüne, bei durchfallendem Lichte rubinrothe, rhombische Säulen (Claus, Beitr. 75; J. pr. 39. 100; Keferstein, P. A. 99. 275; Carey Lea, Sill. Am. J. [2] 38. 89).

**Silberiridiumsesequichlorid**  $\text{Ir}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{AgCl}$ .  $\text{AgNO}_3$  gibt mit Natriumiridiumchlorid-Lsg. nach vorübergehender Bläuung einen farblosen Niederschlag (Claus, J. pr. 42. 348). Natriumiridiumsesequichlorid gibt mit  $\text{AgNO}_3$  einen grünbraunen Niederschlag (nach H. Rose bräunlichweiss), der durch  $\text{NH}_3$  dunkelgrünbraun wird (Karmrodt und Uhrlaub, A. 81. 120; J. 1851. 372). Nach H. Rose wird der Niederschlag durch  $\text{NH}_3$  weiss. Kochende Lsg. von Baryumiridiumsesequichlorid mit Iridiumsesequioxymbaryumnitrit fällt  $\text{AgNO}_3$  weiss, voluminös, wobei sich gleichzeitig Iridiumsesequioxysilberoxydnitrit abscheidet (Lang, K. Sv. Vent. Akad. Handl. N. F. 7. Nr. 79). In  $\text{H}_2\text{O}$  und Säuren unlösl., in  $\text{NH}_3$  wösl.

**Kobaltchloridammoniak mit Iridiumsesequichlorid**. Luteokobaltchloridiridiumsesequichlorid entsteht beim Behandeln von Kaliumiridiumsesequichlorid mit Luteokobaltchlorid; ledergelb, in  $\text{H}_2\text{O}$  und verd.  $\text{HCl}$  unlösl. (Gibbs, B. 4. 280).

**Iridiumchlorid**, Iridiumtetrachlorid, Iridichlorid,  $\text{IrCl}_4$ ; MG. 333,98; mit 57,64 Ir, 42,36 Cl; entsteht durch Zersetzen von in  $\text{H}_2\text{O}$  vertheiltem Iridiumammoniumchlorid mit Cl (Vauquelin, A. ch. 89. 150, 225), durch Digestion von wässrigem Iridiumsesequichlorid mit  $\text{HNO}_3$  (Berzelius, Gmelin-Kraut 6. Aufl. III. 1301), beim Lösen von Iridiummohr in Königswasser, von blauem Hydroxyd in  $\text{HCl}$ , beim Behandeln von Kaliumiridiumchlorid mit Kieselfluorwasserstoffsäure. Die erhaltenen Lsgn. lassen bei höchstens  $40^\circ$  zur Trockene eingedampft unter Bildung von etwas Sesquichlorid Iridiumchlorid zurück (Berzelius l. c.). Schwarze, an den Kanten dunkelroth durchscheinende, zerfliessliche Masse, verliert beim Erhitzen  $\text{HCl}$ , dann Cl. Die Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  ist ölig, fast schwarz, wird bei Verdünnung braunroth, rothgelb, bei viel  $\text{H}_2\text{O}$  gelb.  $\text{IrCl}_4$  verbindet sich mit basischen Chloriden (Berzelius l. c.). Thomson (Schw. 47. 59) erhielt es in braunschwarzen, glänzenden Tetraëdern.

**Kaliumiridiumchlorid**  $\text{IrCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ ; MG. 482,78; mit 69,18  $\text{IrCl}_4$ , 30,82  $\text{KCl}$ . Ueber ein inniges, schwachglühendes Gemenge von Ir und  $\text{KCl}$  leitet man Cl, löst in heissem  $\text{H}_2\text{O}$ , dampft die filtr. Lsg. mit  $\text{HNO}_3$  ein, entfernt durch Behandeln mit  $\text{H}_2\text{O}$  das überschüssige  $\text{KCl}$ , löst in kochendem  $\text{H}_2\text{O}$  und lässt kryst. Entsteht auch beim Verdampfen einer Lsg. von  $\text{KCl}$  und  $\text{IrCl}_4$ . Kleine, glänzende, schwarzrothe Octaëder, wösl. in kaltem, leicht in kochendem  $\text{H}_2\text{O}$  mit tiefrother Farbe, in Alk. unlösl.; verknistert beim Erhitzen, gibt beim Rothglühen Kaliumiridiumsesequichlorid, beim Glühen in  $\text{HCl}$ , Ir und  $\text{KCl}$  (Berzelius, P. A. 13. 435 und 527; 15. 208, dessen J. B. 26. 184; Vauquelin, A. ch. 88. 234; 89. 150 und 225; 90. 260; Schw. 24. 21; Wöhler, P. A. 31. 167; Claus, J. pr. 39. 102).

**Natriumiridiumchlorid**  $\text{IrCl}_4 \cdot 2\text{NaCl} + 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Glühen von Ir mit  $\text{NaCl}$  in Cl; schwarze Tafeln, in  $\text{H}_2\text{O}$  llösl., zerfällt beim Erhitzen zu einem braungrauen Pulver (Berzelius, P. A. 13. 435, 527; 15. 208).

**Ammoniumiridiumchlorid**, Iridsalmiak  $\text{IrCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$  aus Natriumiridiumchlorid und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; kleine, rothschwarze Octaëder, in 20 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. mit dunkelrothbrauner Farbe, 40000 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  werden noch merklich gelb gefärbt (Vauquelin, A. ch. 59. 150 und 225).

**Baryumiridiumchlorid** (?) entsteht beim Glühen von Ir und  $\text{BaCl}_2$  im Cl-Strom (Lang l. c.).

**Kobaltchloridammoniak mit Iridiumchlorid**, Luteokobaltchlorid-iridiumchlorid  $3\text{IrCl}_4 \cdot (12\text{NH}_3\text{Co})\text{Cl}_6$  wird aus Iridiumchlorid durch Luteokobaltchlorid gefällt (Gibbs, Sill. Am. J. [2] 37. 60).

**Ammoniumiridiumplatinchlorid** entsteht beim Zusammenkryst. von Iridium- und Platinammoniumchlorid. Bei 1 Thl. Ir auf 2 Thle. Pt schwarze, undurchsichtige, bei 1 auf 3 bräunlichschwarze, bei 1 auf 5 dunkelblutrothe, bei 1 auf 7 hellrothe, bei 1 auf 9 dunkelrothe Kryst. (Hermann, P. A. 37. 408; Wöhler, s. Mucklé, A. 104. 370).

**Kaliumiridiumplatinchlorid** (Hermann l. c.).

**Kaliumiridiumosmiumchlorid** (Hermann l. c.).

**Iridiumoxychlorid** wird aus Kaliumiridiumchlorid durch wenig Mercuronitrat gelbbraun gefällt (Berzelius l. c.).

## Iridium und Brom.

**Iridiumsesequibromid**  $\text{Ir}_2\text{Br}_6$ ; MG. 863,56; mit 44,58 Ir, 55,42 Br entsteht beim Lösen des blauen Hydroxyds in konz. HBr und Eindampfen in der Wärme oder im Vakuum neben  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Hellolivgrüne, sechseckige Kryst. mit  $8\text{H}_2\text{O}$ , verlieren bei 100 bis 120° unter Braunfärbung Krystallwasser, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , nicht in Alk. und Ae. (Birnbaum, „Bromverbindungen des Iridiums“. Dissert. Göttingen 1864).

**Wasserstoffiridiumsesequibromid**  $\text{Ir}_2\text{Br}_6 \cdot 6\text{HBr} + 6\text{H}_2\text{O}$ ; MG. 1455,88; mit 59,33 IrBr, 33,26 HBr, 7,41  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht bei der Darstellung von Iridiumsesequibromid; stahlblaue, im durchfallenden Lichte braunrothe, zerfliessliche Nadeln, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , Alk. und Ae.; wird bei  $\text{H}_2\text{O}$ -Entziehung undurchsichtig, schmilzt bei 100°, verliert bei stärkerer Hitze Br und HBr (Birnbaum l. c.).

**Kaliumiridiumsesequibromid**  $\text{Ir}_2\text{Br}_6 \cdot 6\text{KBr} + 6\text{H}_2\text{O}$ ; MG. 1684,06; mit 51,28  $\text{Ir}_2\text{Br}_6$ , 42,30 KBr, 6,42  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Behandeln von Kaliumiridiumbromid mit  $\text{SO}_2$ , Neutralisiren mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und Zusatz von KBr. Man reduziert Iridiumchlorid mit  $\text{H}_2\text{S}$  zu Sesquichlorid und digerirt das Filtr. mit KBr. Lange, olivengrüne, lebhaft glänzende, vierseitige Nadeln; verwittert, verliert bei 100 bis 120° alles  $\text{H}_2\text{O}$ : gibt bei gelindem Glühen Ir.  $\text{HNO}_3$  und HCl färben die wässrige Lsg. blau,  $\text{AgNO}_3$  fällt Silberiridiumsesequibromid (Birnbaum l. c.: J. 1864. 291).

**Natriumiridiumsesequibromid**  $\text{Ir}_2\text{Br}_6 \cdot 6\text{NaBr} + 24\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Verdampfen einer Lsg. von Iridiumbromid in  $\text{H}_2\text{O}$  mit NaBr oder beim Versetzen von Iridiumsesequibromid mit NaBr. Dunkelolivgrüne Rhomboëder, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl.; verwittert an der Luft, schmilzt bei 100° im Krystallwasser, verliert bei 150° alles  $\text{H}_2\text{O}$  unter Braunfärbung, gibt

beim Glühen Br, Ir und NaBr. Die grüne Lsg. wird durch  $\text{HNO}_3$  oder Chlorwasser blau gefärbt (Birnbäum l. c.).

**Ammoniumiridiumsesequibromid**, Ammoniumiridobromid  $\text{IrBr}_6$ .  $6\text{NH}_4\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$ . Man löst bis zur vollständigen Sättigung Ammoniumiridiumbromid in wässriger  $\text{SO}_2$ , gibt  $\text{NH}_4\text{Br}$  zu, erw., lässt erkalten und neutralisirt mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Luftbeständige, olivengrüne, mikroskopische Nadeln, in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  schwer, in heissem etwas lösl., verliert bei  $100^\circ$  unter Braunfärbung  $\text{H}_2\text{O}$  (Birnbäum l. c.).

**Silberiridiumsesequibromid**  $\text{Ir}_2\text{Br}_6 \cdot 6\text{AgBr}$  aus Alkaliiridiumsesequibromid mit  $\text{AgNO}_3$ ; schmutziggrüne, amorphe Masse, unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Säure, frisch gefällt etwas lösl. in  $\text{NH}_3$  (Birnbäum l. c.).

**Quecksilberchlorüriridiumsesequibromid**  $3\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{Ir}_2\text{Cl}_6$ ? wird aus Natriumiridiumchlorid oder Sesquichlorid mit  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  hellockergelb gefällt (Claus, Beitr. 26).

**Quecksilberbromüriridiumsesequibromid**  $3\text{Hg}_2\text{Br}_2 \cdot \text{Ir}_2\text{Br}_6$ (?) wird aus Kaliumiridiumbromid oder Sesquibromid mit  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  hellgelb gefällt (Birnbäum l. c.).

**Iridiumbromid**, Iridibromid  $\text{IrBr}_4$ ; MG. 511,54; mit 37,63 Ir, 62,37 Br entsteht aus Iridiumhydroxyd und  $\text{HBr}$ , aus Kaliumiridiumbromid und Kieselfluorwasserstoffsäure. Nach Zusatz von  $\text{HNO}_3$  (um die Zersetzung in Iridiumsesequibromid resp. die Wasserstoffverbindung desselben zu verhindern) werden die erhaltenen Lsgn. eingedampft, wobei sie sich blau färben; blaue, zerfließliche Kryst., in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. llösl., gibt beim Glühen reines Ir (Birnbäum l. c.).

**Kaliumiridiumbromid**  $\text{IrBr}_4 \cdot 2\text{KBr}$ ; MG. 749,12; mit 68,29  $\text{IrBr}_4$ , 31,71  $\text{KBr}$  entsteht beim Erwärmen von Iridiumchlorid, Iridiumammoniumchlorid oder Iridiumnatriumchloridlsg. mit konz. Lsg. von  $\text{KBr}$  und Verdampfen der grünen, später blauen Flüss. im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; undurchsichtige, glänzende, schwarzblaue Kryst., luftbeständig, in  $\text{H}_2\text{O}$  wlösl., in Alk. und Ae. unlösl., liefert beim Glühen Br, Ir und  $\text{KBr}$  (Birnbäum l. c.).

**Natriumiridiumbromid**  $\text{IrBr}_4 \cdot 2\text{NaBr}$  entsteht beim Behandeln der wässrigen Lsg. von Natriumiridiumsesequibromid mit  $\text{HNO}_3$  und Eindampfen; beim Verdampfen der Lsg. von Iridiumchlorid unter Zusatz von  $\text{HNO}_3$ ; schwarze, wasserhaltige Nadeln, in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. mit blauer Farbe llösl., färbt sich beim Trocknen hellblau, gibt beim Glühen Br Ir und  $\text{NaBr}$  (Birnbäum l. c.).

**Ammoniumiridiumbromid**  $\text{IrBr}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Br}$  entsteht beim Behandeln von Iridiumsalmiak mit auf dem Wasserbade erw.  $\text{NaBr}$ -Lsg.; schwarzblaue, kleine Octaëder, wlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Birnbäum l. c.).

## Iridium und Jod.

**Ammoniumiridiumjodür**  $\text{IrJ}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{J}$  entsteht beim Lösen von Iridiumsalmiak in siedender, konz.  $\text{KJ}$ -Lsg.; schwarze, mikroskopische Prismen oder schwarzgraue, metallglänzende Flitter, in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. unlösl., zersetzt sich bei  $200^\circ$  (Oppler. Jodverbindungen des Iridiums. Göttingen 1857; J. 1857. 263).

**Iridiumssequijodid**  $\text{Ir}_2\text{J}_6$  (?) entsteht beim Vermischen der wässerigen Lsg. von Kaliumiridiumjodid mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nach:  $2(2\text{KJ} \cdot \text{IrJ}_4) + 4\text{NH}_4\text{Cl} = 4\text{KCl} + 4\text{NH}_4\text{J} + \text{J}_2 + \text{Ir}_2\text{J}_6$ . Schwärzlich, kryst., in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. unlösl., in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  etwas leichter (Oppler l. c.).

**Kaliumiridiumssequijodid**  $\text{Ir}_2\text{J}_6 \cdot 6\text{KJ}$  kryst. aus einer mit KJ-Lsg. versetzten Lsg. von Iridiumssequichlorid; undeutliche Kryst., in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. unlösl., in Säuren und Alkalien lösl. (Oppler l. c.; J. 1857. 263).

**Ammoniumiridiumssequijodid**  $\text{IrJ}_6 \cdot 6\text{NH}_4\text{J} + \text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Eindampfen der bei der Darstellung des Ammoniumiridiumjodür erhaltenen Mutterlauge; mikroskopische, lebhaft glänzende Nadeln, in Alk. und kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., lösl. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  (Oppler l. c.).

**Silberiridiumssequijodid** wird durch  $\text{AgNO}_3$  aus Kaliumiridiumjodid dunkelbraun, amorph gefällt (Oppler l. c.).

**Iridiumjodid**  $\text{IrJ}_4$ ; MG. 698,66; mit 27,56 Ir, 72,44 J entsteht aus Iridiumchlorid mit KJ und HCl in der Siedehitze, auch beim Lösen von Ammoniumiridiumchlorid in KJ und längerem Kochen; schwarzes Pulver, in  $\text{H}_2\text{O}$  und Säuren unlösl., in Jodkalimetallsg. lösl., verliert bei ca.  $360^\circ$  sein J (Lassaigne, J. Chim. méd. 11. 62; Oppler l. c.).

**Kaliumiridiumjodid**  $\text{IrJ}_4 \cdot 2\text{KJ}$ ; MG. 1029,8; mit 67,83 IrJ<sub>4</sub>, 32,17 KJ entsteht beim Ueberleiten von J-Dampf über ein auf 60 bis  $70^\circ$  erh. Gemenge von Ir und KJ. Durch Behandeln von Iridiumchlorid mit KJ-Lsg. und beim Lösen von Iridiumjodid in KJ; dunkle, metallglänzende Octaëder, in  $\text{H}_2\text{O}$  mit rubinrother Farbe lösl., in Alk. unlösl. (Oppler l. c.).

**Natriumiridiumjodid**  $\text{IrJ}_4 \cdot 2\text{NaJ}$  entsteht aus Iridiumchlorid-Lsg. mit überschüssigem NaJ; dunkelbraungrünes Pulver, in Alk. unlösl., unlösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , leichter in Säuren, zerfällt bei höherer T. in J, Ir und NaJ (Oppler l. c.).

**Ammoniumiridiumjodid** (?) entsteht beim Lösen von Iridiumsalmiak in kalter, konz. KJ-Lsg.; glänzende, dunkelbraune Kryst. In  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., zersetzt sich bei gelindem Erwärmen dieser Lsg. in Ir, J und  $\text{NH}_4\text{J}$ ; in Alk. unlösl.

## Iridium und Schwefel.

**Iridiumsulfür**  $\text{IrS}$ ; MG. 224,48; mit 85,75 Ir, 14,25 S entsteht beim Glühen von Ir in S-Dampf, beim Glühen einer höheren Schwefelungsstufe unter Luftabschluss, durch Fällen eines Iridiumoxydsalzes mit  $\text{H}_2\text{S}$ ; graue oder dunkelgelbe Masse (Berzelius, P. A. 13. 435, 527; 15. 208; Gmelin-Kraut. 6. Aufl. III. 1296), schwarzblau (Böttcher, J. pr. 3. 277). Zersetzt sich beim Glühen in einem verschlossenen Gefäss, entwickelt beim Rösten  $\text{SO}_2$ . Das mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefällte Sulfür ist in  $\text{HNO}_3$  lösl., das durch Glühen erhaltene darin unlösl., ebenso in Königswasser.

**Schwefeliridiumkalium.** Schwefeliridium ist in  $\text{K}_2\text{S}$  etwas lösl. (Fellenberg, P. A. 50. 66).

**Iridiumsesequisulfid**  $\text{Ir}_2\text{S}_3$ ; MG. 480,94; mit 80,05 Ir, 19,95 S wird aus Sesquioxysalzen mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt; braunschwarz, entwickelt beim Erwärmen  $\text{SO}_2$ ; in  $\text{K}_2\text{S}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. (Berzelius, P. A. 13. 435, 527; 15.

208; Gmelin-Kraut, 6. Aufl. III. 1296; Bettendorf, Niederrhein. Sitzungsab. 1872. 9).

**Iridiumsulfid**  $\text{IrS}_2$ ; MG. 256,46; mit 75,07 Ir, 24,93 S wird aus Iridiumammoniumchlorid mit gleich viel S (?) gefällt (Vauquelin, Gmelin-Kraut 6. Aufl. III. 1297); beim Glühen von Iridiumpulver mit S und Alkalikarbonat (Fellenberg, P. A. 50. 66); wird aus Iridiumchlorid oder Kaliumiridiumchlorid mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt (Berzelius). Schwarzes Pulver (Vauquelin l. c.), dunkelbraunes Pulver (Berzelius), schwarz, mit glänzenden Punkten, zwischen den Zähnen knirschend (Böttger, J. pr. 3. 277), liefert bei heftigem Glühen Ir, lösl. in  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , wird in der Kälte durch Cl nicht zersetzt. Ueber die aus einem bestimmten Gewicht Iridiumsulfid erhaltene Menge Chlorid vergl. Gmelin (Gmelin-Kraut, 6. Aufl. III. 1297).

**Kaliumiridiumsulfat**  $\text{IrO}(\text{SO}_3)_2 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_3$ ? entsteht aus der Mutterlauge von der Darstellung des Doppelsalzes von Kaliumiridiums sesquioxidsulfat mit Iridiums sesquichlorid und KCl (s. d.), beim Verdampfen mit viel Kaliumsulfat. Weisses, kryst. Pulver, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., gibt beim Erhitzen  $\text{SO}_2$ , S, Ir und  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , verliert bei  $180^\circ$  10%  $\text{H}_2\text{O}$  (Claus, J. pr. 42. 359).

**Iridosulfatchlorkalium**  $\text{IrO}(\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{KCl}$ ? entsteht beim Lösen von Kaliumiridiumsulfat in HCl und Abdampfen (Claus, J. pr. 42. 359).

**Iridiums sesquisulfat**, Iridosulfat  $\text{Ir}_2(\text{SO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  mit 52,57 Ir, 32,71  $\text{SO}_3$  und 14,71  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht bei wiederholtem Einleiten von  $\text{SO}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$ , das Iridiumhydroxyd vertheilt enthält; die Flüss. färbt sich dabei olivgrün. Gelb, kryst., in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., in Säuren mit grüner Farbe unter Entbindung von  $\text{SO}_2$  lösl., verliert bei ca.  $180^\circ$  alles  $\text{H}_2\text{O}$ , gibt beim Erhitzen im Rohr  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  und Iridiumoxyd. Färbt sich mit KOH braun, beim Kochen grün unter Abscheidung von Sesquioxid (Birnbäum, A. 136. 179; J. 1865. 283).

**Basisches Iridiums sesquisulfat**  $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ ; der bei der Darstellung von Iridosulfat nicht in Lsg. gehende Theil; schwarzbraun, spröde Masse, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., in HCl und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit grüner Farbe unter Entwicklung von  $\text{SO}_2$  lösl., verliert bei  $100^\circ$  das  $\text{H}_2\text{O}$  (Birnbäum l. c.).

**Kaliumiridiums sesquisulfat**  $\text{Ir}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Versetzen einer Lsg. von Iridiums sesquisulfat mit nur soviel  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , dass die Flüss. klar bleibt; feinkörniger, hellgelber Niederschlag, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., verliert bei  $150^\circ$  alles  $\text{H}_2\text{O}$ , beim Glühen  $\text{SO}_2$  (Birnbäum, A. 136. 183; J. 1865. 284).

**Kaliumiridiumchlorosulfat**, Kaliumiridiums sesquisulfatiridium sesquichloridchlorkalium  $\text{Ir}_2(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot 4\text{KCl} + 12\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Lösen von 1 Thl. Kaliumiridium sesquichlorid in 12 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ , Versetzen mit einer Lsg. von 0,5 Thl.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , die vorher mit  $\text{SO}_2$  ges. wurde, und Erhitzen, bis die olivgrüne Flüss. roth geworden. Fleischrothe oder mennigrothe, sechsseitige Prismen, verlieren bei  $180^\circ$  15%  $\text{H}_2\text{O}$ , zersetzen sich schwer beim Glühen (Claus, J. pr. 42. 354).

**Iridiums sesquisulfatiridium sesquichloridchlorkalium**  $\text{Ir}_2(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 8\text{KCl} + 4\text{H}_2\text{O}$ , rothe Prismen, verliert bei  $180^\circ$  schwer 5,6%  $\text{H}_2\text{O}$ , gibt beim Erhitzen  $\text{SO}_2$ , Ir und KCl.

**Iridiums sesquichloridiridium sesquisulfatkaliumsulfat**  $\text{Ir}_2(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{K}_2\text{SO}_3$  (?), bernsteingelbe, terpeninartige Masse, die zu einem gelben Pulver eintrocknet (Claus, J. pr. 42. 358).

**Natriumiridiumsquisulfit**  $\text{Ir}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Versetzen einer Lsg. von Iridiumsquisulfit mit soviel  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , dass die Flüss. noch klar bleibt. und Stehenlassen an der Luft; feinkörniger, kryst., hellgelber Niederschlag, verliert bei  $150^\circ$  alles  $\text{H}_2\text{O}$ , gibt beim Glühen  $\text{SO}_2$ , Ir und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Birnbaum, A. 136. 183; J. 1865. 284).

**Ammoniumiridiumsquisulfit**  $\text{Ir}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ , wie das Na-Salz (Birnbaum, A. 136. 183; J. 1865. 284).

**Iridiumsulfat**, Iridosulfat kommt in einem Doppelsalz vor, das man durch Erhitzen von Ir-Verbindungen mit Kaliumbisulfat bis zum Schmelzen und Behandeln mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$  erhält (Lecoq de Boisbaudran, C. r. 96. 1236, 1406, 1551).

## Iridium und Stickstoff.

**Iridonitrit**, Iridonitroxylsäure  $\text{Ir}_2(\text{NO}_2)_{12}\text{H}_6$ , blassgelbe, lösl. Nadeln (Gibbs, B. 4. 281).

**Kaliumiridiumsquininitrit**  $\text{Ir}_2\text{O}_6(\text{NO})_{12}\text{O}_6\text{K}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ , blassgrünlichgelbe Kryst., in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. (Gibbs, B. 4. 280; Sill. Am. J. [2] 29. 427; J. 1860. 217).

**Kaliumiridiumsquininitritkaliumiridiumssequichlorid**  $\text{Ir}_2\text{Cl}_6 \cdot 3(\text{Ir}_2\text{O}_6)(\text{NO})_{12}\text{O}_6\text{K}_6 \cdot 6\text{KCl}$ , gelblichweiss, kryst. (Gibbs l. c.; Lang, K. Sv. Vet. Akad. Handl. N. F. 5. Nr. 7. 7).

**Natriumiridiumsquininitrit**  $\text{Ir}_2\text{O}_6(\text{NO})_{12}\text{O}_6\text{Na}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ , dem K-Salz ganz analoger Körper (Gibbs, B. 4. 280).

**Iridiumssequichloridnatriumiridiumsquininitrit**  $\text{Ir}_2\text{Cl}_4\text{O}_4(\text{NO})_8\text{O}_4\text{Na}_4 + 2\text{H}_2\text{O} (?)$ , weisses, wösl. Pulver (Gibbs, B. 4. 280). Lang (K. Sv. Vetensk. Akad. Handl. N. F. 5. Nr. 7. 7) stellte durch Behandeln einer Lsg. von Natriumiridiumchlorid in  $\text{H}_2\text{O}$  mit Natriumnitrit das gelbweisse  $6\text{NaCl} \cdot \text{Ir}_2\text{Cl}_6 \cdot 3[\text{Ir}_2\text{O}_6(\text{NO})_{12}\text{O}_6\text{Na}_6]$  dar.

**Baryumiridiumssequichloridiridiumsquininitribaryum**  $\text{Ir}_2\text{Cl}_6 \cdot 3\text{BaCl}_2 \cdot \text{Ir}_2(\text{NO}_2)_6 \cdot 3\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$  entsteht beim schwachen Glühen von Ir mit  $\text{BaCl}_2$  im Cl-Strom und Kochen mit Baryumnitrit; weisses Pulver, in  $\text{H}_2\text{O}$  etwas lösl. (Lang, K. Sv. Vetensk. Akad. Handl. N. F. 5. Nr. 7. 8).

**Iridiumssequioxydsilbernitrit**  $\text{Ir}_2(\text{NO}_2)_6 \cdot 6\text{AgNO}_2$  entsteht bei der Darstellung von Silberiridiumssequichlorid; kleine, weisse Nadeln, in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  wenig, in heissem etwas lösl. (Lang, K. Sv. Vetensk. Akad. Handl. N. F. 7. Nr. 7. 9).

**Quecksilberoxydiridiumsquininitrit**  $\text{Ir}_2(\text{NO}_2)_6 \cdot 3\text{Hg}(\text{NO}_2)_2$ , blassgelbes, unlösl. Pulver, färbt sich beim Erhitzen tiefgelb, beim Erkalten hellgelb (Gibbs, B. 4. 280).

**Kobaltnitratammoniak mit Iridiumsquininitrit**, Luteokobaltnitritiridiumsquininitrit  $\text{Ir}_2(\text{NO}_2)_6 \cdot (10\text{NH}_3\text{CO}_2)(\text{NO}_2)_6$  und  $\text{Ir}_2(\text{NO}_2)_6 \cdot (12\text{NH}_3\text{CO}_2)(\text{NO}_2)_6$  (Gibbs, B. 4. 280).

## Iridiumbasen.

**Iridiumdiamminhydroxyd**, Iridiumhydroxyduldiammoniak, Iridosammoniumhydroxyd  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_2](\text{OH})_2$  ist im freien Zustand nicht bekannt.

**Iridiumdiamminchlorid**, Iridiumchlorürammoniak, Iridosammoniumchlorid  $\text{Ir}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  entsteht beim Lösen des aus Iridiumchlorid dargestellten Chlorürs in überschüssigem Ammoniumkarbonat und Neutralisiren mit verd.  $\text{HCl}$ ; gelbes, körniges Salz, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., zersetzt sich beim Erhitzen (Skoblikoff, Petersb. akad. Bull. Cl. phys. math. 11. 25; J. 1852. 428).

**Iridiumdiamminsulfat**, Iridosammoniumsulfat  $\text{Ir}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$  mit 59,69 Ir, 10,54  $\text{NH}_3$ , 29,77  $\text{SO}_3 + \text{O}$  entsteht beim Erhitzen von Iridosammoniumchlorid mit überschüssiger, verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; grosse, orangefarbene Blätter, in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. (Skoblikoff l. c.).

**Iridiumtetrammindihydroxyd**, Iridiumhydroxydultetraammoniak, Iridodiammoniumhydroxyd  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  und

**Iridiumtetramminhydroxyd**, Iridiumhydroxydammoniak, Iridiumdiammoniumhydroxyd  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_4$  sind in freiem Zustande nicht bekannt, ihre Salze siehe unten. Nomenklatur für ammoniakalische Metallverbindungen vergl. Cleve, „On ammoniacal platinum bases“ K. Sv. Vetensk. Akad. Handl. Bd. 10. Nr. 9, 86).

**Iridiumtetrammindichlorid**, Iridodiammoniumchlorid  $\text{Ir}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  entsteht bei wiederholtem Kochen von Iridosammoniumchlorid mit überschüssigem  $\text{NH}_3$ ; weisser, schwer kryst. Niederschlag, in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl., Alkalien entbinden in der Kälte kein, beim Kochen wenig  $\text{NH}_3$  (Skoblikoff l. c.).

**Iridiumsesequichloridammoniak** bildet sich beim Neutralisiren von Iridiumsesequihydroxydammoniak mit  $\text{HCl}$  als hellfleischfarbenedes, kryst., sehr schwerlösl. Pulver (Cläus, Beitr. Dorpat 1854. 90; J. 1855. 434).

**Iridiumtetramminchlorid**, Iridiumchloridammoniak, Iridiumdiammoniumchlorid  $\text{Ir}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_4$  entsteht beim Behandeln des Chloroirididammoniumoxydnitrats mit überschüssiger  $\text{HCl}$ ; violetter Niederschlag, wenig in kaltem, leichter in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  lösl.  $\text{AgNO}_3$  fällt nur die Hälfte des Cl (Skoblikoff l. c.; A. 84. 276).

**Iridiumtetramminsulfat**, Iridodiammoniumsulfat  $\text{Ir}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$  entsteht beim Behandeln von Iridodiammoniumchlorid mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; rhombische Prismen, leicht in heissem, schwer in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , unlösl. in Alk., zersetzt sich beim Erhitzen plötzlich unter Verpuffung (Skoblikoff, Petersb. akad. Bull. Cl. phys. math. 11. 25; J. 1852. 428).

**Iridiumtetramminchlorosulfat**, Iridiumdiammoniumchlorosulfat  $\text{Ir}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{SO}_4$  aus Irididammoniumnitrat mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; feine, grünliche Nadeln, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. (Skoblikoff l. c.).

**Iridiumtetramminchloronitrat**, Iridiumdiammoniumchloronitrat  $\text{Ir}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2(\text{NO}_3)_2$  mit 42,26 Ir, 14,93  $\text{NH}_3$ , 15,59 Cl, 27,22  $\text{NO}_3$  entsteht beim Erwärmen von Iridosammoniumchlorid mit allmählich zu-

gesetzter konz.  $\text{HNO}_3$  und Umkrystallisiren aus heissem  $\text{H}_2\text{O}$ ; gelbliche, glänzende Krystallblätter (Skoblikoff l. c.).

**Iridiumpentamminverbindungen** entsprechen den Purpureosalzen, da sie aber beim Ir wie auch Rh schwach gelb gefärbt sind, so erscheint der Name Purpureoverbindungen weniger zutreffend.

**Iridiumpentamminhydroxyd**, Iridiumsесquihydroxydammoniak  $\text{Ir}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})_3$  oder  $(10\text{NH}_3\text{Ir}_2)(\text{OH})_6$ . Beim Behandeln von Iridiumsесquichloridammoniak mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht eine rosenrothe, alkalische Flüss., aus der sich mit Säuren hellfleischfarbene, kryst. Salze darstellen lassen (Claus, Beitr. 90).

**Iridiumpentammintrichlorid**, Purpureoiridiumchlorid  $\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$  entsteht beim Umkrystallisiren der Produkte von  $\text{NH}_3$  und Iridiumtrichlorid bzw. deren Doppelsalzen; gelbbraune, octaëderähnliche Kryst., isomorph mit den analogen Verbindungen von Co und Rh, lösl. in 153,1 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{AgNO}_3$  fällt nur zwei Drittel des Cl-Gehaltes (W. Palmaer, B. 1889. 15; B. 1890. 3810).

**Iridiumpentamminchlorobromid**  $\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{ClBr}_2$  aus Iridiumpentamminchlorosulfat mit der berechneten Menge  $\text{BaBr}_2$ ; hellgelbe Kryst. (W. Palmaer l. c.).

**Iridiumpentamminchlorojodid**  $\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{ClI}_2$  aus Chlorosulfat mit der Lsg. einer berechneten Menge  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{HJ}$ ; bräunlichgelbe Kryst. (W. Palmaer l. c.).

**Iridiumpentamminchlorosulfat**  $\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{ClSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Zerreiben von  $\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$  mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Lösen in  $\text{H}_2\text{O}$ , Füllen mit Alk. und Umkrystallisiren aus  $\text{H}_2\text{O}$ ; lange, hellweissgelbe Prismen, verliert bei  $100^\circ$  2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (W. Palmaer l. c.).

**Iridiumpentamminchloronitrat**  $\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}(\text{NO}_3)_2$  aus dem Chlorosulfat mit  $\text{BaNO}_3$ ; hellgelbe, sternförmige Kryst. (W. Palmaer l. c.).

**Iridiumpentamminchloronitrit**  $\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}(\text{NO}_2)_2$  aus dem Trichlorid mit der berechneten Menge  $\text{AgNO}_2$ ; grosse, hellgelbe Kryst. (W. Palmaer l. c.).

**Iridiumpentamminchloroplatinat**  $\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3\text{PtCl}_4$  aus Pentammintrichlorid und Platinchlorid; schwerer, orangegelber, sehr schwerlös. Niederschlag (W. Palmaer l. c.).

**Iridiumpentammintribromid**  $\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}$  entsteht beim Behandeln von Pentammintrichlorid mit  $\text{NaOH}$  und Füllen der mit Schnee gekühlten Lsg. mit  $\text{HBr}$ . Beim Behandeln von Pentammintrichlorid mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  und darauf mit  $\text{HBr}$ ; gelbe Kryst. (W. Palmaer l. c.).

**Iridiumpentamminbromonitrit**  $\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Br}(\text{NO}_2)_2$  aus dem Tribromid durch Behandeln mit  $\text{AgNO}_2$ ; hellgelbe, dicke Prismen, deren Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  alkalisch reagirt (W. Palmaer l. c.).

**Iridiumpentamminbromosulfat**  $\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{BrSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  aus Bromonitrit mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; gelbe, glänzende Tafeln (W. Palmaer l. c.).

**Iridiumpentamminsulfat**, Schwefelsaures Iridiumsесquioxxydammoniak  $\text{Ir}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{SO}_4)_3$  mit 45,67 Ir, 20,17  $\text{NH}_3$ , 34,16  $\text{SO}_3 + \text{O}$  aus Iridiumsесquioxxydammoniak mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; hellfleischfarben, kryst., in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., reagirt neutral (Claus, Beitr. 91).

**Iridiumpentammintrinitrat**, Salpetersaures Iridiumsесquioxxydammoniak  $\text{Ir}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_3)_3$  oder  $\text{Ir}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{NO}_3)_6$  aus Iridiumsесquioxxydammoniak mit  $\text{HNO}_3$ ; undeutliche, hellfleischfarbene Prismen (Claus



l. c.). Durch Erhitzen von Aquopentamminnitrat auf  $100^{\circ}$  (Palmaer, B. 1891. 2096).

**Iridiumpentamminkarbonat**, Kohlensaures Iridiums sesquioxidammoniak  $\text{Ir}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{CO}_3)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$  aus Iridiums sesquioxidammoniak mit  $\text{CO}_2$ ; hellfleischfarben, kryst., in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl., reagirt alkalisch (Claus l. c.).

**Iridiumaquopentamminverbindungen** entsprechen den Roseosalzen (Palmaer, B. 1891. 2090).

**Iridiumaquopentamminchlorid**  $\text{Ir}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_3$  entsteht beim Behandeln von 5 g Pentamminchlorid mit einer Lsg. von 3,2 g KOH in 50 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  und Kochen am Rückflusskühler. Der entstandene geringe Niederschlag wird abfiltr., das Filtr. auf  $-5^{\circ}$  abgekühlt und 30 ccm rauchender, 40%iger HCl unter Umrühren hinzugegeben. Ausbeute 3,7 g = 70%. In  $\text{H}_2\text{O}$  sehr lösl., verliert bei  $100^{\circ}$  1  $\text{H}_2\text{O}$  (Palmaer, B. 1891. 2094).

**Iridiumaquopentamminbromid**  $\text{Ir}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Br}_3$  entsteht beim Kochen des Pentamminchlorides mit der 1,5fachen Menge KOH und 10 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ . Die mit Eis und NaCl gekühlte Lsg. wird mit 0,66 Vol. 50% HBr versetzt; verliert bei  $100^{\circ}$  1  $\text{H}_2\text{O}$  (Palmaer l. c.).

**Iridiumaquopentamminnitrat**  $\text{Ir}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{NO}_3)_3$  entsteht beim Kochen eines Pentamminsalzes mit KOH. Abkühlen auf  $-5^{\circ}$  und Versetzen mit 32%  $\text{HNO}_3$ ; durch Behandeln von Aquopentamminchlorid mit 3 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  und 32%  $\text{HNO}_3$ ; rhombische, mikroskopische Kryst., verliert bei  $100^{\circ}$  1  $\text{H}_2\text{O}$  (Palmaer l. c.).

## Iridium und Phosphor.

**Phosphoriridium**  $\text{Ir}_2\text{P}$  (?) entsteht beim Glühen von Ir-Staub mit P im hessischen Tiegel als relativ leichtflüssige Verbindung mit 7,52 bis 7,74 P, gibt bei starkem Glühen in einem Bett von Kalk reines Ir (J. Holland, Monit. scientif. [3] 14. 1170; J. 1884. 1719; D. R. P. 15979); vergl. Clarke und Joslin, Ch. N. 45. 168); dient zu Spitzen für goldene Schreibfedern.

**Iridiumphosphorchloride**. 1 g Iridiumbioxydhydrat wird mit 10 g Phosphorsuperchlorid und 15 g Phosphortrichlorid etwa 30 Stunden im Rohr auf  $300^{\circ}$  erh. Die kryst. Antheile trennt man nach dem Erkalten vom überschüssigen Trichlorid und behandelt bei  $250^{\circ}$  mit Phosphoroxychlorid. Hellgelbe Kryst., lufttrocken  $\text{IrP}_3\text{Cl}_{15}$ , gibt bei 70 bis  $80^{\circ}$   $\text{IrCl}_3 \cdot 2\text{PCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$ , bei 120 bis  $125^{\circ}$   $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{PCl}_3$ , bei  $190^{\circ}$   $\text{Ir}_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{PCl}_3$  (ziegelroth), bei schnellem Erhitzen über  $150^{\circ}$   $\text{IrCl}_3 \cdot \text{PCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$  und  $2\text{IrCl}_3 \cdot 2\text{PCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$ . Chloroform verwandelt es bei  $160^{\circ}$  in  $\text{IrCl}_3 \cdot 2\text{PCl}_3$ ;  $\text{CS}_2$  und  $\text{PCl}_3$  in  $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{PCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  in  $2(\text{IrCl}_3) \cdot 3(\text{H}_3\text{PO}_3) \cdot 3(\text{H}_3\text{PO}_4)$ . Letzteres bildet mit K, Ag, Pb,  $\text{NH}_4$  etc. Salze (Geisenheimer, C. r. 110. 1004 bis 1006).

**Iridiumphosphorbromid**  $\text{IrBr}_3 \cdot 3\text{PBr}_3$  entsteht bei Behandeln von Iridiumhydroxyd mit Br und Phosphortribromid im Rohr bei  $300^{\circ}$  rothe Nadeln (Geisenheimer, C. r. 111. 40 bis 41).

## Iridium und Arsen.

**Iridiumphosphorchloridarsenchlorid**  $2(\text{IrP}_3\text{Cl}_{15}) \cdot 5\text{AsCl}_3$  entsteht beim Erhitzen von Iridiumphosphorchlorid mit Chlorarsen im Rohre auf  $250^\circ$ , oder von Iridiumbioxydhydrat mit Chlorarsen auf  $300^\circ$ ; rubinrothe Prismen, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  unter Abgabe von  $\text{HCl}$ . Wendet man bei der Darstellung die gerade ausreichende Menge von Pentachlorid an, so bildet sich  $\text{IrCl}_3 \cdot 2\text{PCl}_3 \cdot 2\text{AsCl}_3$  in violett glänzenden, schwarzen Nadeln, die in  $\text{H}_2\text{O}$  mit violetter Farbe lösl. sind (Geisenheimer, C. r. 110. 1336 bis 1337).

## Iridium und Kohlenstoff.

**Kohlenstoffiridium**  $\text{IrC}_4$ ; MG. 240,38; mit 80,08 Ir, 19,92 C entsteht beim Erhitzen von Ir in der Alk.-Flamme als sammetschwarze, abfärbende Schicht, die sich bei geringem Erhitzen entzündet, von selbst fortglimmt und 80,2% Ir zurücklässt. Die Oxyde des Ir in Kohlenwasserstoff. Alk. oder Ae. erh., liefern unter Feuererscheinung  $\text{IrC}_4$  (Berzelius, P. A. 13. 435, 527; 15. 208).

**Kaliumiridiumcyanür**  $\text{Ir}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{KCN}$  entsteht bei gelindem Glühen von Blutlaugensalz mit pulverförmigem Ir; wasserhelle, vierseitige Säulen, gibt mit  $\text{HgNO}_3$  einen gelbweissen Niederschlag, der beim Glühen in einer Retorte ein graues Pulver liefert (Iridiumcyanür?) (Birnbaum, A. 133. 161; Martius, A. 117. 371; Döbereiner, P. A. 37. 548).

**Iridiumsescquicyanid**, Cyaniridium  $\text{Ir}_2(\text{CN})_6$ , nur in Doppelverbindungen bekannt (Claus, J. 1855. 445; Martius, A. 117. 369).

**Wasserstoffiridiumsescquicyanid**  $\text{Ir}_2(\text{CN})_6 \cdot 6\text{HCN}$  mit 76,97  $\text{Ir}_2(\text{CN})_6$  und 23,03  $\text{HCN}$  entsteht beim Behandeln des Ba-Salzes mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Martius l. c.; Beilstein, II. Aufl. 1125); kryst. aus Ae. in  $\text{H}_2\text{O}$ -freien Krusten, wösl. in Ae., llösl. in Alk. und  $\text{H}_2\text{O}$ , färbt sich bei  $300^\circ$  unter Entwicklung von  $\text{HCN}$  grün, verhält sich wie eine starke Säure.

**Kaliumiridiumsescquicyanid**  $\text{Ir}_2(\text{CN})_6 \cdot 6\text{KCN}$  entsteht bei 10 bis 15 Minuten langem Schmelzen von 1 Thl. Iridiumammoniumchlorid mit 1,5 Thln.  $\text{KCN}$ ; farblose, rhombische Kryst., llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , fast unlösl. in Alk., sehr beständig gegen Säuren; wird beim Glühen im Cl- oder O-Strom nur theilweise zerlegt (Wöhler und Booth, P. A. 31. 161; Rammelsberg, P. A. 43. 140).

**Kupferiridiumsescquicyanid**. Das beim Schmelzen von Iridiumsalmiak und  $\text{KCN}$  erhaltene Produkt wird in wenig  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst,  $\text{KCN}$  in der filtr. Lsg. durch  $\text{HCl}$  beseitigt und mit  $\text{CuSO}_4$  gefällt; violette Masse.

**Barymiridiumsescquicyanid**  $\text{Ir}_2(\text{CN})_6 \cdot 3\text{Ba}(\text{CN})_2 + 18\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Kochen von Kupferiridiumsescquicyanid mit Barytwasser. Grosse, farblose, lange, rhombische Kryst., in  $\text{H}_2\text{O}$  llösl., in Alk. unlösl., verliert an der Luft  $12\text{H}_2\text{O}$ , wird bei  $100^\circ$  wasserfrei, sehr beständig (Martius, A. 117. 369).

## Iridium und Kalium.

**Iridiumoxydulkalium**(?). Kocht man Iridiumchlorür mit wässrigem  $\text{KOH}$ , so bleibt etwas von dem gebildeten Oxyd in  $\text{KOH}$  gelöst, diese

Lsg. färbt sich erst purpurroth, dann dunkelblau (Berzelius, Gmelin-Kraut, 6. Aufl. III. 1307).

**Iridiums sesquioxydkalium.** Iridiums sesquioxydhydrat ist lösl. in KOH (Claus, J. pr. 49. 100 und 106).

**Kaliumiridat** (?) entsteht beim Glühen von Ir mit  $\text{KNO}_3$ ; schwarzgrüne Masse, in  $\text{H}_2\text{O}$  zum Theil mit indigoblauer Farbe lösl. Der ungelöst bleibende Theil reagirt neutral und entwickelt mit  $\text{HCl}$   $\text{Cl}$  (Claus, J. pr. 39. 101; N. Petersb. akad. Bl. 4. 480).

## Iridium und Calcium.

**Calciumiridiums sesquioxyd**  $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$  (?) entsteht beim Behandeln eines Alkaliiridiumdoppelsalzes mit luftfreiem, überschüssigem Kalkwasser; hell-schmutziggelber Niederschlag (Claus, N. Petersb. akad. Bl. 2. 176).

**Calciumiridiumoxyd** wird aus der Lsg. von Iridiumhydroxyd in  $\text{HCl}$  durch Kalkmilch gefällt (Vauquelin, A. ch. 89. 150, 225; Gmelin-Kraut, 6. Aufl. III. 1317).

## Iridium und Blei.

**Bleiiridiumoxyd**  $\text{IrO} \cdot \text{PbO}$  entsteht beim Zusammenschmelzen von 100 Thln.  $\text{PbO}$  mit 5 Thln. Ir, 2 Thln. Kohle und Erhitzen bis zur Weissglut; glänzendes Krystallpulver, bildet beim Erhitzen mit  $\text{H}$  unter Feuererscheinung  $\text{H}_2\text{O}$ , gibt beim Glühen im Knallgasgebläse Ir,  $\text{PbO}$  und  $\text{O}$  (Deville und Debray, A. ch. [3] 61. 82).

## Iridium und Eisen.

$\text{Fe}$  fällt aus einer mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzten Ir-Lsg. ein graugrünes, schweres Pulver, das beim Glühen roth wird und nach Digestion mit  $\text{HCl}$  metallisches Ir liefert (Berzelius, P. A. 15. 213).

## Legirungen.

**Ir und Sn.** 1 Thl. Ir vereinigt sich mit 4 Thln. Sn bei starker Rothglut zu einer mattweissen, harten, kryst. Legirung (Vauquelin, A. ch. 89. 150 und 225; Schw. 24. 21). Beim Schmelzen von Osmiumiridium mit 5 bis 6 Thln. Sn im Kohlentiegel werden nach langsamem Erkalten und Behandeln mit  $\text{HCl}$  schöne, glänzende, zuweilen treppenförmige Würfel  $\text{IrSn}_2$  erhalten (Deville und Debray, A. ch. [3] 56. 343).

**Ir und Zn.** Nicht kryst. Legirung (Deville und Debray l. c.).

**Ir und Pb** entsteht bei starker Rothglut aus 1 Thl. Ir und 8 Thln. Pb. Dehnbare Legirung, viel härter und weisser als Pb (Vauquelin l. c.; Tennant, Phil. Transact. 1804. 411; A. Gehl. 5. 166).

**Ir und Cu.** 1 Thl. Ir liefert bei Weissglühhitze eine dehnbare, blassrothe Legirung, die härter als Cu ist (Vauquelin l. c.).

**Ir und Ag.** Ag vereinigt sich mit Ir nur unvollständig (Vauquelin l. c.; Tennant l. c.).

**Ir und Hg.** Natriumamalgam gibt in ges., wässriger Lsg. von Natriumiridiumchlorid ein dickflüssiges Amalgam, das nach heftigem Glühen Ir als schwarzes Pulver zurücklässt (Böttger, J. pr. 12. 352).

**Ir und Au.** Eine von der Farbe des Au nicht abweichende Legirung, die nach dem Behandeln mit Königswasser Ir als schwarzes Pulver zurücklässt (Tennant l. c.).

**Ir und Pt** kommt in der Natur vor. Pt wird durch Spuren von Ir härter (Deville und Debray, A. ch. [3] 56. 343). 1 Thl. Ir und 10 Thle. Pt liefern im Knallgasgebläse zusammengeschmolzen eine gut hämmerbare, harte Legirung (Gaudin, J. pr. 16. 55). Morin (C. r. 78. 1502; J. 1874. 1065) beschreibt die Herstellung der 250 kg schweren, 90 % Pt und 10 % Ir enthaltenden Legirung zur Anfertigung der Normalmetermassstäbe. Gefässe aus Pt mit 25 bis 30 % Ir widerstehen der Einwirkung von Königswasser vollständig. Iridiumplatinlegirungen eignen sich besonders gut zu Polen von galvanischen Batterien (Deville und Debray, A. ch. [3] 56. 435 und 494).

**Platiniridiumrhodium** kommt in den Pt-Erzen vor. Eine Legirung von 75,2 Pt, 23,3 Ir, 1,7 Rh ist sehr hart, aber durchaus hämmerbar. Aehnlich verhalten sich Legirungen mit 92,1 Pt, 5,4 Ir, 4,1 Rh und mit 75,4 Pt, 19,6 Ir, 5 Rh (Deville und Debray l. c.).

**Platiniridiumrhodiumzinn**  $(Pt.Ir.Rh)_2Sn_3$ . Pt, Ir und Rh werden mit überschüssigem Sn zusammengeschmolzen und mit HCl behandelt. Man erhält eine gut kryst. Legirung mit 32 Pt, 19,5 Ir, 1,2 Rh, 47,3 Sn.

**Ir und Ru.** 8 Thle. Ru und 1 Thl. Ir geben eine Legirung vom SG. 14 (Deville und Debray, A. ch. [3] 56. 412).

Stavenhagen.

## Osmium.

Os; AG. 191; W. 2, 4, 6 und 8.

Geschichtliches. Os (von ὄσμη wegen des starken Geruchs seines höchsten Oxydes) wurde 1803 von Tennant entdeckt. Später haben sich um die Kenntniss desselben und seiner Verbindungen besonders verdient gemacht: Berzelius, Frémy, Deville, Gibbs, Martius, Claus und Jacoby.

Vorkommen. Os ist ein nie fehlender Bestandtheil des Platinerzes; kommt auch mit Ir (und kleinen Mengen von Rh, Pt, Ru, Cu, Fe, zuweilen auch Au) verbunden für sich in einzelnen Körnern im Goldsande oder gemengt mit den Körnern des Platinerzes vor. Wird letzteres in Königswasser gelöst, so bleibt stets ein Os-Ir enthaltender Rückstand.

Darstellung. Da das Os stets mit Ir zusammen vorkommt, so ist seine Gewinnung stets mit der des letzteren Metalls (auch der übrigen Pt-Metalle) vereinigt. Der nach dem Auflösen des Platinerzes in Königswasser bleibende Rückstand (Osmium-Iridium) wird durch Erhitzen im O- oder Cl-Strome behufs Gewinnung von  $\text{OsO}_4$  aufgeschlossen; event. ist vorhergehende Zertheilung oder Schmelzung mit Nitraten erforderlich. Nach Frémy (C. r. 38. 1008) lässt sich der Rückstand, wenn aus feinen Blättern bestehend, dadurch aufschliessen, dass man ihn in Thonröhren oder besser in Platinröhren, durch welche von organischen Stoffen befreite Luft strömt, zum Glühen erh.; die aus dem Rohr austretenden Dämpfe von  $\text{OsO}_4$  (etwas mitgerissenes Rutheniumoxyd scheidet sich im kälteren Theile des Rohrs an einigen hineingelegten Porzellanstücken kryst. ab) werden in vorgelegten Gefässen und schliesslich in Kalilauge aufgenommen. Kompaktere Stücke des Erzes oder Rückstandes werden erst zerkleinert, nach Deville und Debray (A. ch. [3] 56. 385) am besten dadurch, dass man die Os-haltige Substanz mit dem acht- bis zehnfachen Gewichte Zn während mehrerer Stunden zum Rothglühen erh. und die erhaltene Legirung mit HCl behandelt. Das zurückbleibende feine Pulver lässt sich alsdann, nachdem es, um seine Verbrennlichkeit zu vermindern, zum Rothglühen erh. worden, in der von Frémy angegebenen Weise rösten.

Nach Deville und Debray (l. c.) wird auch Os-Ir mit dem vier- bis fünffachen Gewichte Zn zusammengeschmolzen, das letztere durch Dest. bei stärkerer Hitze entfernt und das zurückbleibende Pulver mit der 5,5fachen Menge  $\text{BaO}_2$  innig gemengt und in einem gut verschlossenen Tiegel auf Silberschmelzhitze erh.; die schwarze Masse wird gröblich zerkleinert, in einer Glasretorte mit etwas  $\text{H}_2\text{O}$  und dann mit einer Mischung von 8 Thln.  $\text{HCl}$  und 1 Thl. gewöhnlicher  $\text{HNO}_3$  übergossen, umgeschüttelt und dest., die übergelenden Dämpfe werden in einer stark abzukühlenden, gut schliessenden Vorlage aufgefangen. Wöhler (P. A. 31. 161) erh. Pt-Rückstände mit dem gleichen Gewichte fein zerriebenen geschmolzenen  $\text{NaCl}$  in einer weiten und langen Glasröhre bis zum schwachen Glühen und lässt einen nicht zu starken Strom von feuchtem  $\text{Cl}$  darüber streichen; es entwickeln sich  $\text{HCl}$  und Dämpfe von  $\text{OsO}_4$ , welche in einen am Ende der Glasröhre angebrachten tubulirten Ballon sublimiren; die aus letzterem austretenden Dämpfe werden in eine Flasche mit verd.  $\text{NH}_3$  geleitet. In dem mit  $\text{Cl}$  behandelten Inhalt der Röhre findet sich noch etwas  $\text{OsO}_4$ ; zu dessen Gewinnung bringt man die Masse in einen hohen Cylinder mit  $\text{H}_2\text{O}$ , dampft die abgegossene tief braunrothe Flüss. mehrmals mit starker  $\text{HNO}_3$  bis beinahe zur Trockniss ein und leitet die entweichenden Dämpfe in verd.  $\text{NH}_3$  oder  $\text{KOH}$ .

Claus (N. Petersb. akad. Bull. 4. 453; J. pr. 85. 142) schloss das Os-Ir durch Schmelzen mit  $\text{KOH}$  und  $\text{KNO}_3$  auf. 90 g des Erzes wurden mit 180 g  $\text{KNO}_3$  und 90 g  $\text{KOH}$  gemischt und in einzelnen Portionen in einem grossen Silbertiegel, welcher in einen hessischen, am Boden mit  $\text{MgO}$  bedeckten Tiegel gestellt worden, 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Stunden starker Rothglut ausgesetzt. Die einzelnen Schmelzen wurden jedesmal in eine Schale von Eisenblech ausgegossen und der zurückbleibende, ziemlich bedeutende Rest des unaufgeschlossenen Erzes 2- bis 3mal mit der angegebenen Menge der Schmelzmittel behandelt. Schliesslich blieben noch 30 g des Erzes unaufgeschlossen. Die gröblich gepulverten Schmelzkuchen wurden in einer verschlossenen Flasche mit 14 l destillirten Wassers tüchtig bis zum Auflösen geschüttelt und vier Stunden an einen dunklen Ort gestellt; die tief orangefarbige Lsg., welche freies  $\text{KOH}$ ,  $\text{KNO}_2$ , osmium- und ruthensaures Kalium nebst freier  $\text{OsO}_4$  enthält, wurde abgehebert und mit verd.  $\text{HNO}_3$  neutralisirt; es bildet sich  $\text{OsO}_4$ , welche abdest. wird, und ein schwarzer Niederschlag von Osmium- und Rutheniumhydroxyd, der mit Königswasser behufs Gewinnung der  $\text{OsO}_4$  vorsichtig dest. wird. Aus dem nach dem Auflösen der Schmelzen in  $\text{H}_2\text{O}$  verbleibenden Rückstande wird durch Dest. mit  $\text{HNO}_3$  noch etwas  $\text{OsO}_4$  gewonnen (vergl. Buttlerow, N. Petersb. akad. Bull. 10. 177; A. 84. 278; Martius, A. 117. 357; Gibbs, Sill. Am. J. [2] 31. 63; A. 120. 99).

Zur Gewinnung von metallischem Os wird die Lsg. der Destillate mit  $\text{HCl}$  und  $\text{Hg}$  behandelt und das gebildete Osmiumamalgam, welches mit  $\text{Hg}$  und  $\text{HgCl}$  gemischt ist, im  $\text{H}$ -Strome gegläht (Berzelius, P. A. 13. 435, 527; 15. 208). — Deville und Debray (l. c.) übersättigen die ammoniakalische Lsg. mit  $\text{H}_2\text{S}$ , erh. längere Zeit bis zum Sieden und glühen das abfiltr. und bei niederer T. getrocknete Schwefelosmium in einem glatten, gut verschliessbaren Tiegel aus Gas-kohle, welcher in einen andern bedeckten irdenen Tiegel (der Zwischen-

raum wird mit Sand ausgefüllt) gestellt wird, 4 bis 5 Stunden auf Nickel-schmelzhitze. v. Schneider (A. Suppl. 5. 267) leitet die durch Aufschliessen des Os-Ir mit Cl erhaltenen Dämpfe in einen Ballon, der zur Hälfte mit Alk. gefüllt ist, und dampft letzteren mit  $\text{NH}_3$ -Ueberschuss ein; die erhaltene Salzmasse (im Wesentlichen Frémy's Osmyldiamminchlorid) wird wieder in  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, nach der Filtration eingedampft und alsdann geglüht; es bleibt Os in traubig aufgeblähter Masse zurück (vergl. auch Martius l. c.). Leitet man die Dämpfe von  $\text{OsO}_4$  mit  $\text{CO}_2$  enthaltendem CO durch eine glühende Porzellanröhre, so wird amorphes Os abgeschieden. Wird eine Porzellanröhre im Innern mit reiner Kohle ausgefüttert (indem Benzoldämpfe in der Glühhitze hindurchgeleitet werden) und dann zum Glühen erh., während Dämpfe von  $\text{OsO}_4$  durchströmen, so erhält man eine Röhre von Os (Deville und Debray, C. r. 82. 1076).

Eigenschaften. Das aus den Lsgn. gefällte oder durch gelindes Glühen der Verbindungen erhaltene Os bildet ein glanzloses, schwarzes Pulver, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt: im kompakten Zustande hat es metallischen Glanz und eine bläuliche Farbe, ähnlich der des Zn. SG. des dichten Os 21,3 bis 21,4 (Deville und Debray, A. ch. [3] 56. 385), des kryst. 22,477 (Deville und Debray, C. r. 82. 1076). In diesem Zustande ist Os der schwerste aller Körper. Spez. Wärme nach Regnault (A. ch. [3] 63. 5) zwischen 19 und 98° 0,03113. Der lineare Ausdehnungskoeffizient des Os (halbgeschmolzen) ist bei 40° 0,00000657 (Fizeau), das Spectrum beginnt mit der Wellenlänge 6460 und endigt mit 4260 (Huggins, Phil. Trans. 154. 139; Thalén, Mém. sur la déterm. des longueurs d'ondes. 1868). Bei einer T., welche höher ist, als die Verflüchtigungs-T. des Pt, verflüchtigt sich Os, ohne sich zu oxydiren oder zu schmelzen; bei Luftzutritt über die T. des schmelzenden Zn erh., verbrennt es zu  $\text{OsO}_4$ , deren Dämpfe ungemein giftig wirken und namentlich heftige Augenentzündungen verursachen. Es löst sich bei lebhafter Rothglut im drei- bis vierfachen Gewichte schmelzenden Sn; die erkaltete Legirung hinterlässt nach Behandeln mit HCl schön blaues, kryst., sehr hartes Os; die Kryst. bestehen aus treppenförmig an einander gelagerten Würfeln oder diesen sehr nahe stehenden Rhomboëdern (Deville und Debray, C. r. 82. 1076). Wird die Legirung mit Zn mit HCl behandelt, so bleibt Os als amorphes, leicht entzündliches Pulver zurück; entfernt man jedoch aus dieser Legirung das Zn durch Dest. und glüht den Rückstand im Kohletiegel vor dem Knallgasgebläse, so erhält man Os als metallisch glänzende, bläuliche, das Glas ritzende, von Höhlungen durchzogene, aber nicht zusammengeflossene Masse (Deville und Debray l. c.; C. r. 94. 1557). Im kompakten Zustande ist das Os in allen Säuren, auch Königswasser unlösl. und wird nur durch Schmelzen mit NaOH und  $\text{KNO}_3$  (Claus l. c.) oder mit  $\text{BaO}_2$  und  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (Deville und Debray l. c.) aufgeschlossen. Das fein zertheilte, aus Lsgn. gefällte oder bei niederer T. dargestellte Os wird von  $\text{HNO}_3$  langsam gelöst, leichter von Königswasser, am leichtesten von rauchender  $\text{HNO}_3$ . Das gebildete  $\text{OsO}_4$  wird aus der erw. Lsg. zugleich mit  $\text{HNO}_3$  abdest. Beim Erhitzen von Os in vollkommen trockenem Cl bilden sich flüchtige Chloride von blauschwarzer und mennigrother

Farbe, jedoch nur in geringer Menge. Saures Kaliumsulfat wirkt auf Os nicht ein. Beim Schmelzen von Os mit KOH entsteht eine schwarze Masse, welche sich in  $H_2O$  ohne merkliche Gasentwicklung mit tief rothgelber Farbe löst und deren Lsg. auf Zusatz von Säuren schwarzes  $OsO_2$  und  $OsO_4$  gibt (Wöhler, A. 140. 253).

AG. 195 (Berzelius), 199 (Frémy), 195 (Meyer und Seubert). Seubert bestimmte es aus Ammonium- und Kaliumosmiumchlorid zu 191,12, also dem periodischen Gesetz entsprechend kleiner als das des Ir. Er hält jedoch die Zahl noch für etwas zu hoch und nimmt vorläufig 191 an.

### Osmium und Sauerstoff.

Os bildet mit O fünf Verbindungen: Osmiumoxydul  $OsO$ , Osmiumsesquioxyd  $Os_2O_3$ , Osmiumoxyd  $OsO_2$ , Osmiumsäure  $OsO_3$  und Ueberosmiumsäure  $OsO_4$ . Die ersten drei Verbindungen haben basischen Charakter: es sind jedoch nur wenige ihrer Salze bekannt.  $OsO_3$  bildet mit Basen Salze.  $OsO_4$  ist als indifferentes Superoxyd aufzufassen.

**Osmiumoxydul**  $OsO$ ; MG. 206,96; 100 Thle. enthalten 92,29 Os, 7,71 O; entsteht, wenn das Sulfit oder Kaliumosmiumsulfit mit  $Na_2CO_3$  im  $CO_2$ -Strom erh. wird: grauschwarz, in Säuren unlösl. (Claus und Jacoby, N. Petersb. akad. Bull. 6. 152; J. pr. 90. 65).

**Osmiumhydroxydul**  $2OsO + H_2O$  (?) entsteht, wenn Osmiumsulfit mit konz. Kalilauge bei Luftabschluss gekocht wird: es ist leicht oxydirbar, löst sich, frisch bereitet, in HCl mit indigoblauer Farbe; die Lsg. wird schnell violett, dunkelroth und endlich gelb.

**Osmiumsesquioxyd**  $Os_2O_3$  (mit 88,86 Os und 11,14 O) scheint sich zu bilden, wenn Ammoniumosmiumtrichlorid, gemischt mit  $Na_2CO_3$ , im  $CO_2$ -Strom erh. wird: schwarzes Pulver, in Säuren unlösl. (Claus und Jacoby l. c.). In kupferrothen Schuppen entsteht  $Os_2O_3$ , wenn Dämpfe von  $OsO_4$  durch ein glühendes, mit Kohle ausgefüttertes Porzellanrohr geleitet werden (Deville und Debray, C. r. 82. 1076). Wird eine Lsg. von Kaliumosmiumtrichlorid mit KOH oder  $Na_2CO_3$  versetzt, so entsteht Osmiumhydrosesquioxyd (?) als brauner, in Säuren lösl. Niederschlag. Die Lsgn. desselben in Säuren sind braunroth gefärbt: von salzartigen Verbindungen sind nur die Verbindungen von  $OsCl_3$  mit KCl und  $NH_4Cl$  in fester Form bekannt. Siehe Osmiumtrichlorid (Claus und Jacoby l. c.).

**Osmiumdioxyd.** Osmiumoxyd  $OsO_2$ ; MG. 222,92; 100 Thle. enthalten 85,68 Os, 14,32 O; entsteht beim Erhitzen von Kaliumosmiumchlorid mit  $Na_2CO_3$  im  $CO_2$ -Strom; schwarzgrau, unlösl.; beim Erhitzen des Hydroxyds bei Luftabschluss bis zur Rothglut; metallglänzend, kupferroth.

**Osmiumhydroxyd**  $Os(HO)_4$  (stets KOH-haltig) wird aus der Lsg. des Kaliumosmiumchlorids durch KOH, in der Kälte langsam, schneller in der Hitze gefällt; entsteht auch (rein), wenn eine Lsg. von  $OsO_4$  durch organische Stoffe reduziert oder eine Lsg. von osmiumsaurem Kalium mit verd.  $HNO_3$  oder  $H_2SO_4$  versetzt wird; in letzterem Falle zerfällt die Osmiumsäure in  $OsO_4$  und  $OsO_2$ . Schwarzes, etwas schleimiges Pulver, nach dem Trocknen Stücke von muscheligen Bruch bildend. Schwer lösl. in HCl, unlösl. in verd.  $HNO_3$  und  $H_2SO_4$ , wird durch



starke  $\text{HNO}_3$  oxydirt. Ueber ein Hydrat mit  $5\text{H}_2\text{O}$  vergl. Claus und Jacoby (l. c.).

Von salzartigen Verbindungen des  $\text{OsO}_2$  sind nur das Chlorid, sowie dessen Doppelverbindungen genauer bekannt.

**Osmiumtrioxyd**, Osmiumsäure, Osmige Säure  $\text{OsO}_3$ ; mit 79,96 Os und 20,04 O weder in freiem Zustande noch als Anhydrid bekannt (vergl. Mallet, Sill. Am. J. [2] 29. 49; Ch. N. I. 206). Die Salze (Osmate) sind roth oder grün; ihre Lsgn. sind beständig bei Anwesenheit von überschüssigem KOH, werden jedoch durch verd. Säuren sofort in  $\text{OsO}_2$  und  $\text{OsO}_4$  zersetzt (Analogie mit der  $\text{MnO}_3$ ).  $\text{SO}_2$  erzeugt unter Bildung von  $\text{OsO}_4$  einen schön indigoblauen Niederschlag (von schwefligsaurem Osmiumoxydul?). Erwärmte  $\text{HNO}_3$  oxydirt zu  $\text{OsO}_4$ .

**Osmiumtetroxyd**. Ueberosmiumsäure  $\text{OsO}_4$ ; MG. 254,84; 100 Thle. enthalten 74,95 Os, 25,05 O; wird meist aus Os-Ir, resp. dem in Königswasser unlösl. Theile des Platinerzes dargestellt (siehe oben), aber stets verunreinigt mit HCl oder  $\text{HNO}_3$ , resp. KHO oder  $\text{NH}_3$  erhalten. Zur Abscheidung aus den alkalischen Lsgn. werden dieselben mit  $\text{HNO}_3$  destillirt; von der  $\text{HNO}_3$  oder HCl wird  $\text{OsO}_4$  durch wiederholte vorsichtige Dest. bei schwacher Hitze ( $\text{OsO}_4$  geht zuerst über) befreit. Claus und Jacobi (l. c.) destilliren das mit Königswasser erhaltene Destillat, übersättigen das übergehende erste Drittel mit KHO und destilliren hiervon wiederum 0,33 ab; die Vorlage enthält alsdann reines  $\text{OsO}_4$ , theils als konz. Lsg., theils in schönen, grossen Kryst. Die meisten Osmiumverbindungen geben  $\text{OsO}_4$ , wenn man sie an der Luft glüht, mit  $\text{HNO}_3$  oder Königswasser erhitzt oder mit einem Gemenge von Aetzkali und Salpeter schmilzt. Aus osmiumsaurem Kalium wird  $\text{OsO}_4$  durch Säuren abgeschieden. Wasserfreies  $\text{OsO}_4$  erhält man beim Erhitzen von Os in einer Kugelhöhre in langsamem O-Strom; das meiste  $\text{OsO}_4$  setzt sich in einer neben der ersten befindlichen zweiten, gut abgekühlten Kugel ab; eine kleine Menge, welche vom O-Strom mitgerissen wird, verdichtet man in KOH oder  $\text{NH}_3$ . Weisse, kryst. Masse, sublimirt in farblosen, glänzenden Nadeln (monoklin, Mallet, Sill. Am. J. [2] 29. 50). Mässig erw., wird  $\text{OsO}_4$  weich und schmilzt unter  $100^\circ$  zu einer öligen Flüss., welche durchscheinend kryst. erstarrt. D. 142,08 und 142,24 (ber. 127,42) (Deville, C. r. 44. 1101). Wird auf glühenden Kohlen unter heftiger Detonation reduzirt.  $\text{OsO}_4$  schmeckt ätzend und brennend, riecht stark, höchst unangenehm, dem Cl ähnlich; seine Dämpfe sind höchst giftig. (Als Gegengift empfiehlt Clauss, N. Petersb. akad. Bull. 6. 285; A. 63. 355 die Einathmung von  $\text{H}_2\text{S}$ .) In  $\text{H}_2\text{O}$  langsam lösl., damit erh., schmilzt es unter demselben, wie P; die wässrige Lsg. riecht selbst in der Kälte stark. Auch in Alk. und Ae. lösl.; jedoch werden die Lsgn. nach einiger Zeit, vorzüglich im Sonnenlicht reduzirt. Lsg. von  $\text{FeSO}_4$  erzeugt einen schwarzen Niederschlag von Osmiumhydroxyd. Die meisten Metalle, auch Hg, scheiden metallisches Os aus, jedoch nur langsam und unvollständig.  $\text{KNO}_3$  reduzirt zu osmiumsaurem Kalium. Schwefligsaure Alkalien färben zuerst blau unter Abscheidung eines schwarzen Niederschlags; später wird die Lsg. farblos, während der schwarze Niederschlag sich vermehrt. HCl entwickelt kein Cl.  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NH}_4\text{HS}$  geben einen braunschwarzen bis schwarzen Niederschlag,

welcher in Schwefelammonium unlöslich ist. Gerbsäure färbt blau. Die Lsg. des  $\text{OsO}_4$  entfärbt Indigo-Lösung, macht J aus KJ frei, verwandelt Alk. in Aldehyd und Essigsäure und die Kohlenhydrate in Oxalsäure und Essigsäure; auch Fette, Salicin, Harnsäure, Terpentinöl, Mannit und Glycerin werden oxydirt. Als Reduktionsprodukt scheidet sich hierbei Osmiumhydroxyd ab. Ueber das Verhalten zu  $\text{NH}_3$  siehe Osmanosmiumsäure. Wird alkalische Lsg. von  $\text{OsO}_4$  zum Kochen erh., so bildet sich osmiumsaures Kalium und es verflüchtigt sich ein Körper, welchen Frémy (C. r. 38. 1008) als ein noch höheres Oxyd des Os betrachtet.  $\text{OsO}_4$  röthet in wässriger Lsg. Lackmuspapier nicht in bemerkenswerther Weise und wird durch starke Alkalien nicht neutralisirt. Aus der alkalischen Lsg. lässt es sich zum grössten Theil abdestilliren (siehe Frémy l. c.). Aeltere Angaben über Salze des  $\text{OsO}_4$  sind zweifelhaft.  $\text{OsO}_4$  dient zur Schwärzung der Präparate bei mikroskopischen Untersuchungen.

## Osmium und Chlor.

**Osmiumdichlorid**, Osmiumchlorür  $\text{OsCl}_2$ ; MG. 261,74; 100 Thle. enthalten 72,97 Os, 27,03 Cl; bildet sich in geringer Menge (nicht ganz frei von  $\text{OsCl}_3$ ), wenn Os-Pulver in vollkommen trockenem und luftfreiem Cl-Strome erh. wird. Braunschwarzes Pulver, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  mit dunkelvioletter Farbe. Die Lsg. ist leicht zersetzbar; entsteht auch beim Lösen von Osmiumhydroxydul in HCl und bei Reduktion der anderen Chloride (Claus und Jacoby l. c.).

**Osmiumtrichlorid** (Osmiumchlorürchlorid), in reinem Zustande nicht sicher bekannt, wohl aber in Verbindung mit KCl und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

**Kaliumosmiumtrichlorid**  $\text{OsCl}_3 + 3\text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$  mit 30,41 Os, 18,64 K, 33,79 Cl, 17,16  $\text{H}_2\text{O}$ . Man vermischt eine konz. wässrige Lsg. von  $\text{OsO}_4$  mit KHO und  $\text{NH}_3$ , sättigt die gelb gewordene Flüss. mit verd. HCl und verdampft schnell im Wasserbade zur Trockniss. Nachdem das gleichzeitig ausgeschiedene KCl und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  durch mechanische Sonderung entfernt worden, wird der Rückstand mit wenig eiskaltem  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Dunkelrothes oder rothbraunes Krystallpulver, verliert an trockener Luft 3 Mol., zwischen 150 und 160° alles  $\text{H}_2\text{O}$ . An der Luft stark erh., entzündet es sich. Llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. mit kirschrother Farbe, nicht in Ae. Durch KOH,  $\text{NH}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  fällt aus der Lsg. Osmiumhydrosesquioxid, welches sich in  $\text{NH}_3$  (in KOH nur theilweise) löst und aus der Lsg. durch Kochen wieder gefällt wird,  $\text{H}_2\text{S}$  fällt Schwefelosmium, unlösl. in Schwefelammonium.  $\text{AgNO}_3$  gibt einen schmutziggelben Niederschlag, in  $\text{NH}_3$  lösl. Gerbsäure und Alk. reduzieren die salzsaure Lösung zu blauem Chlorür (Claus und Jacoby l. c.).

**Ammoniumosmiumtrichlorid**  $2\text{OsCl}_3 + 4\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$  mit 44,34 Os, 41,05 Cl, 6,50 N, 1,86 H und 6,25  $\text{H}_2\text{O}$  bildet sich, wenn die mit HCl versetzte Lsg. von  $\text{OsO}_4$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  behandelt und dann mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  eingedampft wird. Eigenschaften ähnlich denen des Kaliumsalzes (Claus und Jacoby l. c.).

**Osmiumtetrachlorid**, Osmiumchlorid  $\text{OsCl}_4$ ; MG. 332,48; 100 Thle. enthalten 57,45 Os, 42,55 Cl; entsteht neben etwas Osmiumdichlorid beim Erhitzen von Os im Cl-Strom. Mennigrother Anflug, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. mit goldgelber Farbe. Die verd. Lsg. zersetzt sich leicht in  $\text{OsO}_2$ ,  $\text{OsO}_4$  und freie HCl; bei Gegenwart von HCl oder Chlormetallen ist sie beständiger. Bildet mit anderen Chlormetallen einige gut charakterisirte Doppelverbindungen, welche den analog zusammengesetzten Pt-Verbindungen ähnlich sind.

**Kaliumosmiumtetrachlorid**  $\text{OsCl}_4 + 2\text{KCl}$ ; MG. 481,28; mit 39,69 Os, 16,22 K und 44,09 Cl. Claus und Jacoby (l. c.) erh. ein Gemisch von Osmiumoxysulfid und NaCl im feuchten Cl-Strome und vermischten die Lsg. mit KCl. Berzelius sowie Seubert (B. 1888. 1839) erh. gleiche Theile Os und KCl im trockenen Cl-Strome und laugten die mennigrothe Salzmasse mit wenig Salzwasser aus, lösten das Doppelsalz in lauwarmem  $\text{H}_2\text{O}$  und verdampften die Lsg. zur Kryst. bei gelinder Wärme. Claus und Jacoby versetzen die Lsg. des rohen  $\text{OsO}_4$  (von der Darstellung herrührend und noch HCl und  $\text{HNO}_3$  enthaltend) mit KCl, fügen etwas Alk. hinzu und verdampfen. Dunkelrothe, glänzende Octaëder (isomorph mit den entsprechenden Doppelchloriden des Pt, Ir, Pd und Ru), gibt mennigrothes Pulver, in Alk. unlösl., in  $\text{H}_2\text{O}$  wösl. Die Lsg. in  $\text{H}_2\text{O}$  ist ziemlich beständig, zersetzt sich in der Siedehitze. KOH fällt in der Siedehitze blauschwarzes Osmiumhydroxyd.  $\text{NH}_3$  gibt gelblichweisse Fällung, welche durch überschüssiges  $\text{NH}_3$  braun wird (siehe Osmylaminhydroxyd).  $\text{H}_2\text{S}$  fällt erst nach längerer Zeit und dann unvollständig; in der Siedehitze entsteht der Niederschlag sofort (Rose, Analyt. Chem. 366). KJ färbt die Lsg. tief purpurroth; nach Rose (l. c.) entsteht nach einiger Zeit ein schwarzer Niederschlag, während die Lsg. sich bläulich färbt. Gerbsäure und Kaliumeisencyanür färben tief dunkelblau. Borax gibt in der Kälte keinen, in der Hitze einen schwarzen Niederschlag (Unterschied von Ir). Ameisensaures Natrium fällt metallisches Os, ebenso (aber unvollständig) Zn (Claus und Jacoby l. c.; Rose l. c.). Ueber eine muthmasslich ähnliche Verbindung, jedoch mit andern Eigenschaften vergl. Eichler (Bull. de la soc. impér. des naturalistes de Moscou 1859. 152; J. B. 1860. 203).

**Natriumosmiumchlorid**  $\text{OsCl}_4 + 2\text{NaCl}$  entsteht beim Erhitzen von Osmiumoxysulfid und NaCl im feuchten Cl-Strome und Verdunsten der Lsg.; orangefarbige, rhombische Prismen, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk.

**Ammoniumosmiumchlorid**  $\text{OsCl}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ ; MG. 439,24; 100 Thle. enthalten 43,48 Os, 6,38 N, 1,82 H. 48,32 Cl; entsteht, wenn die sehr konz. Lsg. von Natriumosmiumchlorid oder die Lsg. von  $\text{OsCl}_4$  in Alk. mit gesättigter Salmiaklsg. versetzt wird. Feurig(hell)rother Niederschlag, wird durch Waschen mit verd.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. und nachher mit eiskaltem  $\text{H}_2\text{O}$  gereinigt, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  mit tiefgoldgelber Farbe. Beim Verdunsten der Lsg. über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im luftverd. Raum scheiden sich wohl ausgebildete octaëdrische Kryst. ab, welche in der Flüss. tiefroth durchscheinend, im trockenen Zustande fast schwarz erscheinen und hellrothes Pulver liefern. Die Lsg. ist sehr unbeständig, verhält sich gegen Reagentien wie das Kaliumsalz (Claus und Jacoby l. c.; Seubert l. c.).

**Silberosmiumchlorid**  $\text{OsCl}_4 + 2\text{AgCl}$ , schmutzig-graugrüner Niederschlag, gibt bei Behandlung mit  $\text{NH}_3$  mennigrothes  $\text{OsCl}_4 + 2\text{AgCl} + 2\text{NH}_3$  (Claus und Jacoby l. c.; Eichler l. c.).

## Osmium und Schwefel.

**Osmiumdisulfid**  $\text{OsS}_2$ ; MG. 254,96; 100 Thle. enthalten 74,91 Os, 25,09 S. Aus Kaliumosmiumchlorid fällt  $\text{H}_2\text{S}$  nach längerer Zeit, in der Wärme sofort  $\text{OsS}_2$  (Berzelius); ebenso nach Frémy (A. ch. [3] 12. 521) aus osmiumsaurem Kalium; dunkelgelbbraun, wenig in  $\text{H}_2\text{O}$ , leichter in  $\text{HNO}_3$  lösl.

**Osmiumtetrasulfid**  $\text{OsS}_4$ ; MG. 318,92; 100 Thle. enthalten 59,89 Os, 40,11 S. Wird aus einer mit  $\text{HCl}$  angesäuerten Lsg. von  $\text{OsO}_4$  durch  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt (Claus, N. Petersb. akad. Bull. 1. 97; J. pr. 79. 28); enthält sehr viel  $\text{H}_2\text{O}$ , oxydirt sich beim Trocknen und mit  $\text{HNO}_3$  leicht; bildet, im Vacuum geglüht,  $\text{Os}_2\text{S}_5 = \text{OsS}_2 + \text{OsS}_3$  (Berzelius). Aus ammoniakalischer Lsg. des  $\text{OsO}_4$  fällt  $\text{H}_2\text{S}$  in der Siedehitze einen Niederschlag  $\text{OsS}_4$  (?), welcher sich leicht bei erhöhter T. entzündet und fast vollständig zu  $\text{SO}_2$  und  $\text{OsO}_4$  verbrennt. Im trockenen Zustande verliert er bei Nickelschmelzhitze sämmtlichen S (Deville und Debray, A. ch. [3] 56. 385).

**Osmiumoxysulfide.**  $\text{Os}_3\text{S}_4\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$  und  $2\text{OsSO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  werden durch  $\text{H}_2\text{S}$  aus der (nicht salzsauren) Lsg. von  $\text{OsO}_4$  gefällt. Das  $\text{H}_2\text{O}$  entweicht bei 180 bis 200°. H wirkt schon in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen unter Bildung von  $\text{H}_2\text{O}$  ein und zwar um so leichter und vollständiger, je mehr S in der Verbindung enthalten ist. Andererseits verbrennen die Oxysulfide leicht im O bei höherer T. zu  $\text{OsO}_4$  und  $\text{SO}_2$  oder  $\text{SO}_3$ ; die schwefelreicheren Sulfide sind leichter verbrennbar (E. v. Meyer, J. pr. [2] 16. 77).

**Osmiumsulfid**  $\text{OsSO}_3$  enthält die tief indigoblaue Flüss., welche entsteht, wenn  $\text{SO}_2$  im Ueberschusse auf eine Lsg. von  $\text{OsO}_4$  einwirkt. Durch Verdampfen der Lsg. oder durch Erwärmen derselben mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wird das Salz als blaue Gallerte abgeschieden. Im feuchten Zustande ist es leicht oxydirbar, im trockenen beständiger. Unlös. in  $\text{H}_2\text{O}$ . Lös. in  $\text{HCl}$  mit indigoblaue Farbe und ohne Entwicklung von  $\text{SO}_2$ .  $\text{KOH}$  scheidet in der Siedehitze Osmiumhydroxydul ab. Zerfällt in höherer T. in Schwefelosmium,  $\text{OsO}_4$  und  $\text{SO}_2$ , welche letztere beiden wieder rückwärts in die ursprüngliche blaue Verbindung übergehen, so dass ein Theil des Salzes sich als solches zu verflüchtigen scheint (G. Rose, A. 76. 245; Claus und Jacoby l. c.).

**Kaliumosmiumsulfid**  $3\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{OsS}_2\text{O}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$  entsteht, wenn eine Lsg. von Kaliumosmiumchlorid mit Kaliumsulfid erh. wird. Weisser, aus zarten, kleinen, schuppenförmigen Kryst. bestehender, pulverförmiger Niederschlag, in  $\text{H}_2\text{O}$  schwerlös., zersetzt sich bei 180°.  $\text{HCl}$  bildet  $6\text{KCl} + \text{Os}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , braunroth, kryst., lös. (Claus l. c. 6. 285; A. 63. 355).

## Osmium und Stickstoff.

**Osmiumamminhydroxyd**  $\text{Os}(\text{NH}_3)_2(\text{HO})_2$  (s. Platosamminhydroxyd) entsteht bei längerem mässigem Erwärmen einer Lsg. von  $\text{OsO}_4$  oder Kaliumosmiumchlorid  $\text{K}_2\text{OsCl}_6$  mit überschüssigem, wässrigem  $\text{NH}_3$ . Braunschwarzes Pulver, verpufft in der Hitze unter Funkensprühen, lösl. in  $\text{KOH}$  (die Lsg. wird in der Siedehitze unter Entwicklung von  $\text{NH}_3$  zersetzt), weniger gut in  $\text{NH}_3$  und in Säuren. Die Lsgn. in Säuren sind rothbraun, hinterlassen nach dem Verdampfen unkrystallisirbares, basisches, nur theilweise in  $\text{H}_2\text{O}$  lösl. Salz und geben mit  $\text{KOH}$  oder  $\text{NH}_3$  Niederschläge (die unveränderte Basis).

**Osmiumamminchlorid**  $\text{Os}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 + x\text{H}_2\text{O}$ , sowie das Sulfat und Nitrat sind braunschwarze, spröde, in  $\text{H}_2\text{O}$  nur unvollständig lösl. Massen (Berzelius, Claus und Jacoby l. c.).

**Osmyldiamminhydroxyd**  $\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4(\text{HO})_2$  (?) entsteht aus dem Sulfat mit Barytwasser in sehr leicht zersetzbarer Lsg.; die Salze sind orange-gelb, fast unlösl. in kaltem, leichter lösl. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$  (Claus und Jacoby l. c.).

**Osmyldiamminchlorid**  $\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  (Gibbs und Genth, Sill. Am. J. [2] 25. 248; Ch. C. 1859. 130; Sill. Am. J. 3. 253; J. B. 1881. 208). Der Entdecker dieser Verbindung (Frémy, A. ch. [3] 12. 521) betrachtete sie als eine Verbindung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit Osmiamid  $\text{OsO}_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ ; Claus (Claus und Jacoby l. c.) schlug die viel wahrscheinlichere Formel  $\text{OsCl}_2 + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  vor; die Verbindung wäre alsdann  $\text{Os}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , analog dem Platodiamminchlorid. Entsteht aus der kaltes. Lsg. von Kaliumosmat und Chlorammonium, erstere im Ueberschuss. Sehr schwer lösl. in kaltem, leichter in heissem  $\text{H}_2\text{O}$ , unlösl. in Alk. und in Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Die wässrige Lsg. ist sehr unbeständig und zersetzt sich leicht unter Bildung von  $\text{OsO}_4$  und einem schwarzen Niederschlage. Aus der heissen,  $\text{HCl}$ -haltigen Lsg. kryst. das Salz beim Erkalten in kleinen, tiefbraungelben Kryst.; aus der kalten, wässrigen Lsg. wird es durch konz.  $\text{HCl}$  als gelbes, kryst. Pulver gefällt. Beim Glühen, am besten im  $\text{H}$ -Strom, gibt es metallisches  $\text{Os}$ . Die Lsg. gibt mit Kaliumeisencyanür eine schön violette Färbung; sehr empfindliche Reaktion auf  $\text{Os}$ . Eine sehr verd. Lsg. (1 : 1000) ist zur Schwärzung der Präparate bei mikroskopischen Untersuchungen vorgeschlagen (Owsjannikow, N. Petersb. akad. Bull. 13. 466; J. pr. 108. 186).

**Osmyldiamminplatinchlorid**  $\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + \text{PtCl}_4$ , schön orange-gelbe, in  $\text{H}_2\text{O}$  wösl. Kryst. (Gibbs l. c.).

**Osmyldiamminsulfat**  $\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  [vielleicht  $\text{Os}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ ?] wird wie das Chlorid aus Kaliumosmat und Ammoniumsulfat oder durch Behandeln des Chlorids mit Silbersulfat dargestellt: kleine, orange-gelbe Kryst.

Ähnlich ist das Nitrat, nur leichter zersetzbar (Gibbs l. c.). Ueber andere dem Frémyschen Salze entsprechende Verbindungen s. Gibbs (l. c.).

**Osmianübersmiumsäure**, Osmiamsäure  $\text{H}_3\text{Os}_2\text{N}_2\text{O}_5$  (?) (vielleicht  $\text{Os}_2\text{O}_7 + 2\text{NH}_3$ ?) wird durch Zersetzung des Baryumsalzes mit verd.

$\text{H}_2\text{SO}_4$  oder des Ag-Salzes mit  $\text{HCl}$  in Lsg. erhalten; bildet sich stets, wenn  $\text{NH}_3$  auf  $\text{OsO}_4$  einwirkt. Die konz. Lsg. ist sehr leicht zersetzbar, die verd. etwas beständiger. Sie zersetzt Karbonate, macht aus  $\text{KCl}$  etwas  $\text{HCl}$  frei; wird durch Säuren in der Kälte nicht zersetzt, in der Wärme unter Bildung von  $\text{OsO}_4$ . Ihre Salze werden durch Einwirkung von  $\text{OsO}_4$  auf in  $\text{NH}_3$  gelöste Oxyde oder durch Fällung des K-Salzes mit Metallsalzen oder durch Zersetzung des Ag-Salzes mit Cl-Metallen dargestellt; sie sind grösstentheils kryst. und zersetzen sich in der Hitze unter Explosion, einige auch durch Schlag, unter Bildung von  $\text{OsO}_4$  und metallischem Os. Von verd. Säuren werden sie in der Kälte nicht zersetzt (Fritsche und Struve, N. Petersb. akad. Bull. 6. 81; J. pr. 41. 97).

**Kaliumosmanüerosmat**  $\text{K}_2\text{Os}_2\text{N}_2\text{O}_5$  scheidet sich als hellgelbes, kryst. Pulver aus, wenn Lsg. von  $\text{OsO}_4$  in überschüssigem  $\text{KOH}$  mit  $\text{NH}_3$  versetzt oder  $\text{OsO}_4$  in mit  $\text{NH}_3$  versetzter konz.  $\text{KOH}$ -Lsg. gelöst wird. Es bildet sich nach:  $6\text{OsO}_4 + 8\text{NH}_3 + 3\text{K}_2\text{O} = 3\text{K}_2\text{Os}_2\text{N}_2\text{O}_5 + \text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  (Claus und Jacoby l. c.). Aus möglichst wenig siedendem  $\text{H}_2\text{O}$  umkryst., bildet es deutliche Quadratocäeder (Winkel an den Seitenkanten  $116^\circ 5'$ , an den Endkanten  $106^\circ 16'$ ). In Alk. schwerer lösl., als in  $\text{H}_2\text{O}$ ; in Ae. unlösl., bleibt bis  $180^\circ$  unverändert; in stärkerer Hitze zersetzt es sich unter Detonation. Konz.  $\text{HCl}$  entwickelt  $\text{Cl}$  in der Kälte, bildet nach längerer Einwirkung Kaliumosmiumtrichlorid. Verd.  $\text{HCl}$  wirkt in der Kälte nicht ein; in der Wärme bildet sich  $\text{OsO}_4$  unter weiter gehender Zersetzung (Fritsche und Struve l. c.).

**Natriumosmanüerosmat**  $\text{Na}_2\text{Os}_2\text{N}_2\text{O}_5$  aus dem Ag-Salz mit  $\text{NaCl}$ , llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , kryst. aus syrupdicker Lsg. in ziemlich grossen, prismatischen,  $\text{H}_2\text{O}$ -haltigen Kryst.

**Ammoniumosmanüerosmat**  $(\text{NH}_4)_2\text{Os}_2\text{N}_2\text{O}_5$  entsteht bei Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf die Säure oder aus dem Ag-Salz mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; kleine, gelbe Kryst., welche mit denen des K-Salzes isomorph zu sein scheinen, in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. llösl., verpuffen bei  $125^\circ$ .

**Baryumosmanüerosmat**  $\text{BaOs}_2\text{N}_2\text{O}_5$  aus dem Ag-Salz mit  $\text{BaCl}_2$ ; lange, gelbe, glänzende Nadeln, ziemlich llösl. in  $\text{H}_2\text{O}$ , verpufft bei etwa  $150^\circ$ .

**Zinkammoniumosmanüerosmat**  $\text{ZnOs}_2\text{N}_2\text{O}_5 + 4\text{NH}_3$  scheidet sich aus der ammoniakalischen Lsg. von  $\text{OsO}_4$  auf Zusatz eines  $\text{Zn}$ -Salzes aus; hellgelbes, kryst., luftbeständiges Pulver, wird durch  $\text{H}_2\text{O}$  leicht zersetzt, in  $\text{NH}_3$  fast unlösl.

**Cadmiumammoniumosmanüerosmat**, der vorigen Verbindung analog.

**Bleiosmanüerosmat**  $\text{Pb}_2\text{Os}_2\text{N}_2\text{O}_6$  (?) wird aus alk. Lsg. des K- oder  $\text{NH}_4$ -Salzes durch eine Lsg. von  $\text{PbN}_2\text{O}_6$  gefällt; gelb, kryst., zersetzt sich während des Auswaschens. Ueber andere Pb-Verbindungen s. Fritsche und Struve (l. c.).

**Silberosmanüerosmat**  $\text{Ag}_2\text{Os}_2\text{N}_2\text{O}_5$  entsteht beim Lösen von  $\text{OsO}_4$  in ammoniakalischer Lsg. eines Ag-Salzes und Uebersättigen mit  $\text{HNO}_3$ , beim Vermischen ammoniakalischer Lsg. von  $\text{OsO}_4$  mit überschüssiger  $\text{HNO}_3$  und dann mit  $\text{AgNO}_3$ ; bei Fällung lösl. osmiumsaurer Salze mit Ag-Lsg. Citronengelbes, kryst. Pulver, in  $\text{H}_2\text{O}$  und kalter  $\text{HNO}_3$  äusserst schwer, in  $\text{NH}_3$  sehr llösl., schwärzt sich am Licht, detonirt bei  $80^\circ$  heftig, ebenso durch Schlag oder Ueberleiten von  $\text{H}_2\text{S}$ .

**Mercuruosmanüerosmat**, hellgelber Niederschlag; das Mercurisalz bildet prismatische, leicht zersetzbare Kryst. (Fritsche und Struve l. c.).

## Osmium und Kohlenstoff.

**Osmiumcyanür**  $\text{Os}(\text{CN})_2$  bildet sich, wenn eine Doppelverbindung desselben längere Zeit mit konz.  $\text{HCl}$  erw. wird; dunkelvioletter Niederschlag.  $\text{Os}(\text{CN})_2$  bildet mit anderen Cyanverbindungen gut charakterisirte Doppelverbindungen, welche bemerkenswerthe Analogie mit den entsprechenden Verbindungen des  $\text{Fe}$  zeigen.

**Wasserstoffosmiumcyanür**  $4\text{HCN} + \text{Os}(\text{CN})_2$  mit 54,43 Thln.  $\text{Os}$ , 20,47 Thln.  $\text{C}$ , 23,96 Thln.  $\text{N}$  und 1,14 Thln.  $\text{H}$ . Wird eine kalt ges. Lsg. von Kaliumosmiumcyanür mit dem gleichen Vol. rauchender  $\text{HCl}$  in einem verschlossenen Gefässe geschüttelt, so scheiden sich weisse Schüppchen ab, welche auf einem Filtrum mit konz.  $\text{HCl}$  gewaschen, hierauf in Alk. gelöst werden. Aus dieser Lsg. wird die Verbindung durch Ueberschichten mit Ae. in wasserhellen, glänzenden, säulenförmigen, kleinen Kryst. gewonnen. Im trockenen Zustande vollkommen luftbeständig, im feuchten jedoch unter Bildung von  $\text{Os}(\text{CN})_2$  zersetzbar, in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. lösl., aus den Lsg. durch Ae. fällbar. Die wässrige Lsg. reagirt stark sauer, schmeckt sauer metallisch und zersetzt Karbonate.

**Kaliumosmiumcyanür**  $4\text{KCN} + \text{Os}(\text{CN})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  mit 34,3  $\text{Os}$ , 28,03  $\text{K}$ , 12,9  $\text{C}$ , 15,09  $\text{N}$  und 9,68  $\text{H}_2\text{O}$ . Darstellung. 1. Nach Martius (die Cyanverbindungen der Platinmetalle 1860; A. 117. 361). Zu einer schwach alkalisch reagirenden Lsg. von  $\text{OsO}_4$  in konz. Kalilauge wird  $\text{KCN}$  (auf 1 Thl.  $\text{OsO}_4$  1,25 Thle.  $\text{KCN}$ ) gesetzt; die vom ausgeschiedenen  $\text{OsO}_2$  abfiltrirte Lsg. wird vorsichtig zur Trockniss verdampft und der grünlichschwarze Rückstand im bedeckten Porzellantiegel bei gelinder Hitze, so dass die Masse nicht zum Schmelzen kommt, calcinirt, wobei sie zunächst citronengelb, dann weiss wird. Aus der filtrirten Lsg. in möglichst wenig heissem  $\text{H}_2\text{O}$  schießt das Salz in ziemlich grossen Krystallblättern an, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden; aus den Mutterlaugen werden durch Abdampfen noch weitere Mengen des Salzes erhalten. Claus (N. Petersb. akad. Bull. 4. 453; J. pr. 85. 142) behandelt Ammoniumosmiumchlorid mit  $\text{KCN}$ . Entsteht auch beim Glühen von  $\text{Os}$  mit gelbem Blutlaugensalz, lässt sich aber nicht von letzterem, mit welchem es isomorph ist, trennen. Nach Claus dicke, grosse, farblose quadratische Tafeln, deren Endkanten durch die Octaëderflächen abgestumpft sind. Nach Martius im wasserfreien Zustande weiss, im wasserhaltigen gelb; die gelbe Farbe dürfte nach Claus durch eine Beimengung von gelbem Blutlaugensalz veranlasst sein. Die Kryst. zeigen im polarisirten Lichte dieselben Erscheinungen, wie gelbes Blutlaugensalz. Ziemlich lösl. in heissem  $\text{H}_2\text{O}$ , unlösl. in Alk. und Ae. Die wässrige Lsg. gibt mit Eisenoxydsalzen einen hellblauen, mit Eisenoxydsalzen einen prächtig violetten, mit  $\text{Cu}$ -Salzen einen rothbraunen, mit  $\text{Ag}$ -,  $\text{Hg}_2\text{O}$ - und  $\text{Pb}$ -Salzen weisse, kryst., mit  $\text{Zn}$ - und  $\text{Cd}$ -Salzen weisse, gelatinöse Niederschläge. Schmilzt bei Rothglut und Luftabschluss unter Gasentwicklung und Ausscheidung von metallischem  $\text{Os}$ .

**Baryumosmiumcyanür**  $2\text{Ba}(\text{CN})_2 + \text{Os}(\text{CN})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  wird erhalten, wenn Ferriosmiumcyanür mit Barytwasser erh. und die durch  $\text{CO}_2$  vom Baryttüberschuss befreite Lsg. über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdampft wird; kleine, durchsichtige, röthlich gefärbte luftbeständige Kryst., isomorph mit Baryumeisencyanür, lösl. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alk. Das  $\text{H}_2\text{O}$  entweicht bei 50 bis 60°.

**Baryumkaliumosmiumcyanür**  $2\text{KCN}, \text{Ba}(\text{CN})_2, \text{Os}(\text{CN})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich aus der Mischung der konz. kochenden Lsgn. von 1 Thl.  $\text{BaCl}_2$  und 2 Thln. Kaliumosmiumcyanür aus; kleine, hellgelbe Kryst. des hexagonalen Systems, lösl. in kochendem, schwer in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ , verwittert an der Luft und verliert das  $\text{H}_2\text{O}$  bei 100°.

**Ferriosmiumcyanür**  $\text{Os}(\text{CN})_2 + 2\text{Fe}(\text{CN})_2$ , hellblauer, an der Luft dunkler werdender Niederschlag.

**Ferriosmiumcyanür**  $3\text{Os}(\text{CN})_2 + 2\text{Fe}_2(\text{CN})_6 + \text{H}_2\text{O}$  entsteht, wenn das vorige Salz mit  $\text{HNO}_3$  behandelt oder die Lsg. des Kaliumosmiumcyanürs durch ein Eisenoxysalz gefällt wird; prächtig violetter Niederschlag, welcher sich leicht absetzt und mit kochendem  $\text{H}_2\text{O}$  vollständig ausgewaschen werden kann. Schrumpft bei 100° zu einer schön dunkel tombakfarbigen, spröden Masse ein, welche ziemlich viel  $\text{H}_2\text{O}$  enthält, welches nicht ohne Zersetzung entfernt werden kann. Alkalien scheiden Eisenhydroxyd ab.

## Osmium und Kalium.

**Saures Kaliumosmit**  $\text{K}_2\text{O} + 3\text{OsO}_2$  (bei 100° getrocknet) bildet sich durch Einwirkung direkten Sonnenlichts auf eine Lsg. von  $\text{OsO}_4$  in überschüssigem KOH und Alk.; russschwarzer Niederschlag, lösl. in kalter HCl zu einer dunkelvioletten Flüss., die Lsg. in HCl verhält sich gegen Reagentien häufig anders, als die Lsg. des gewöhnlichen Chlorids; sie gibt u. a. mit KCl kein schwerl. Doppelchlorid (Claus und Jacoby l. c.).

**Kaliumosmat**  $\text{K}_2\text{OsO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  mit 21,16 K, 51,79 Os, 17,31 O und 9,74  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht, wenn eine alkalische Lsg. von  $\text{OsO}_4$  mit einigen Tropfen Alk. versetzt oder bei gelinder Wärme eingedampft wird; wenn Osmiumhydroxyd in einer alkalischen Lsg. von  $\text{OsO}_4$  gelöst wird (Frémy, A. ch. [3] 12. 516; 44. 392, 591; Wöhler, A. 140. 253). Grössere Kryst. bilden sich, wenn alkalische Lsg. von  $\text{OsO}_4$  mit einer solchen von Kaliumnitrit vermischt wird (Frémy l. c.; Gibbs, Sill. Am. J. [2] 34. 341; J. pr. 91. 171; vergl. auch Claus, P. A. 65. 204; Wöhler l. c.). Rosenrothes bis granatrothe (violettes, Wöhler) Krystallpulver oder grössere, dunkelgranatrothe Octaëder. Unl. in Alk., schwerl. in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ . leichter (aber unter Zersetzung) in heissem. Vollkommen beständig in trockener Luft; feuchte bildet schnell  $\text{OsO}_4$ . Verliert das  $\text{H}_2\text{O}$  nicht bei 100°, jedoch in N geglüht, wie es scheint, ohne Zersetzung; wird beim Erhitzen an der Luft nicht vollständig zu  $\text{OsO}_4$  oxydirt.  $\text{H}_2\text{S}$  zersetzt es vollständig in  $\text{K}_2\text{S}_2$  und  $\text{OsS}_2$ ; organische Substanzen reduzieren es zu Os, Metallsalze geben schwarze oder braune Niederschläge.



## Osmium und Natrium.

**Natriumosmat**  $\text{Na}_2\text{OsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  wird wie das Kaliumsalz erhalten, ist leichter lösl. und schwerer krystallisierbar, sonst demselben ähnlich (Frémy l. c.).

## Osmium und Baryum.

**Baryumosmat**  $\text{BaOsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  wird aus der Lsg. des Natriumsalzes durch  $\text{BaCl}_2$  gefällt. Besser setzt man heisse Barytlösung zu wässriger Lsg. von  $\text{OsO}_4$  und lässt die Flüss. verschlossen längere Zeit stehen. Grüner, flockiger Niederschlag, welcher sich allmählich in Krystalldrusen von schwarzen, diamantglänzenden Prismen verwandelt. In  $\text{H}_2\text{O}$  unlösl. (Claus, P. A. 65. 205).

## Osmiumlegierungen.

**Os und Sn** schmelzen leicht zusammen: aus der erkaltenden Legirung kryst. Os (Deville und Debray, A. ch. [3] 56. 385; C. r. 82. 1076).

**Os und Zn** schmelzen leicht zusammen.  $\text{HCl}$  löst aus der Legirung alles Zn unter Zurücklassung von schwammförmigem Os; wird das Zn durch Dest. entfernt, so bleibt kompaktes Os zurück (Deville und Debray l. c.).

**Osmiumkupfer** ist sehr dehnbar, lösl. in Königswasser; aus dieser Lsg. wird durch Dest.  $\text{OsO}_4$  erhalten.

**Osmiumamalgam** erhält man nach Tennant, wenn man wässrige Lsg. von  $\text{OsO}_4$  durch Hg zersetzt und das erhaltene weiche Amalgam durch Auspressen von überschüssigem Hg befreit; gibt beim Glühen metallisches Os in Pulverform.

**Osmiumgold** ist sehr dehnbar, lösl. in Königswasser.

**Osmiumiridium.** Eine Legirung beider Metalle in wechselnden Verhältnissen (nebst kleinen Mengen von Rh, Pt, Ru, Cu, Au) findet sich in der Natur meist als Begleiter des Platinerzes, bei dessen Auflösung in Königswasser es zurückbleibt; kommt auch für sich mitunter im Goldsande vor. Es kryst. in Formen, welche sich auf ein Rhomboëder von  $84^\circ 52'$  mit der Hauptachse 1,4105 zurückführen lassen (G. Rose, A. 76. 245). — Das in breiten, glänzenden Blättern auftretende Erz ist annähernd  $\text{Os}(\text{Ru})\text{Ir}(\text{Rh})$ , das körnige  $\text{OsIr}(\text{Rh})_3$  (Deville und Debray l. c.), SG. 18,8 bis 20,5°; Härte die des Quarzes; zinnweiss bis silbergrau. Osmiumiridium wird weder durch Säuren, noch durch Alkalien angegriffen; das in feinen Blättern auftretende lässt sich durch Erhitzen im O- oder im Cl-Strome zersetzen; das kompaktere wird zerlegt, wenn es unter KOH durch einen Pt-Draht mit dem positiven Pol einer Batterie in Verbindung gebracht wird (Wöhler, A. 146. 375). Am leichtesten gelingt seine Aufschliessung,

wenn man es mit Zn längere Zeit zusammenschmilzt und aus der erkalteten Legirung das Zn durch HCl oder Dest. entfernt; man erhält so das Osmiumiridium in fein vertheiltem Zustande, in welchem es leicht und vollständig durch ein schmelzendes Gemenge von KOH und  $\text{KNO}_3$  oder ein Gemisch von  $\text{BaO}_2$  und  $\text{BaN}_2\text{O}_6$  aufgeschlossen werden kann. Ueber Analysen von Osmiumiridium siehe S. 894 (Gmelin-Kraut III, 1279). Das im Probiramte zu New-York nach dem Zusammenschmelzen des Au mit Ag sich am Boden absetzende Osmiumiridium ist, nachdem es durch Behandlung mit  $\text{HNO}_3$  und Königswasser von anhaftendem Ag und Au befreit worden, zu Spitzen von Stahlfedern benutzt worden (Gibbs, Sill. Am. J. [2] 31. 63; A. 120. 100).

Philipp.



# Alphabetisches Sachregister.

**Adular** 110.  
**Aegyptian** 183.  
**Aeschynit** 12. 741.  
**Aethiops martialis** 299.  
**Aethogen** 69.  
**Aethonide** 69.  
**Affinirung** 753.  
**Alabandin** 259.  
**Alabasterglas** 148.  
**Alanit** 12.  
**Alaun, basischer** 103.  
   — konzentrierter 99.  
   — kubischer 104.  
   — neutraler 103.  
   — römischer 102.  
   — unlöslicher 103.  
**Alaune** 101.  
**Alaunerde** 88. 101.  
**Alaunschiefer** 101.  
**Alaunstein** 101.  
**Albit** 79. 110.  
**Alfénide** 519.  
**Aligit** 518.  
**Alloklasit** 478.  
**Alumen de rocca** 101.  
**Aluminate** 92.  
**Aluminit** 78.  
**Aluminium** 78.  
**Aluminiumamalgam** 117.  
**Aluminiumantimoniat** 108.  
**Aluminiumarsenat** 108.  
**Aluminiumbaryum** 114.  
**Aluminiumborate** 113.  
**Aluminiumborfluorid** 114.  
**Aluminiumbromat** 95.  
**Aluminiumbromid** 95.  
**Aluminiumbronze** 114.  
**Aluminiumcalcium** 114.  
**Aluminiumchlorat** 95.  
**Aluminiumchlorid** 92.  
**Aluminiumchloridphosphoroxychlorid** 94.  
**Aluminiumchloridphosphorpentachlorid** 94.  
   — basisches 811.

**Aluminiumchloridschwefeltetrachlorid** 94.  
**Aluminiumchloridschwefelwasserstoff** 94.  
**Aluminiumchromat** 585.  
**Aluminiumcyanid** 108.  
**Aluminiumferrisulfat** 336.  
**Aluminiumferrosulfat** 331.  
   saures 331.  
**Aluminiumfluorid** 96.  
**Aluminiumhydratosulfate** 100.  
**Aluminiumhydroxyde** 89.  
**Aluminiumhypochlorit** 95.  
**Aluminiumhypophosphit** 106.  
**Aluminiumhyposulfat** 98.  
**Aluminiumjodid** 96.  
**Aluminiumkarbonat** 108.  
**Aluminiumkarburet** 108.  
**Aluminiumkupfer** 114.  
**Aluminiummagnesium** 114.  
**Aluminiummessing** 117.  
**Aluminiummetaphosphat** 107.  
**Aluminiummolybdate** 629.  
**Aluminiumnatrium** 114.  
**Aluminiumnickelsulfat** 510.  
**Aluminiumnitrat** 106.  
**Aluminiumnitrid** 105.  
**Aluminiumorthophosphate** 106.  
**Aluminiumoxychloride** 94.  
**Aluminiumoxyd** 88.  
**Aluminiumoxydhydrate** 89.  
**Aluminiumoxydsalze** 91.  
**Aluminiumpalladiumchlorür** 882.  
**Aluminiumperchlorat** 95.  
**Aluminiumpermanganat** 285.  
**Aluminiumphosphat** 106.  
**Aluminiumphosphid** 106.  
**Aluminiumphosphit** 106.  
**Aluminiumplatinchlorid** 800.  
**Aluminiumplatinchlorür** 793.  
**Aluminiumplatincyänür** 841.  
**Aluminiumplatincyänürbromid** 841.  
**Aluminiumplatojodonitrit** 813.  
**Aluminiumplatonitrit** 811.  
   — basisches 811.

- Aluminiumpyrophosphat 107.  
 Aluminiumrhodanid 108.  
 Aluminiumsalze 91.  
 Aluminiumsilber 117.  
 Aluminiumsilicium 109.  
 Aluminiumsilikate 109.  
 Aluminiumsulfat 98.  
 Aluminiumsulfate, basische 100.  
 Aluminiumsulfid 98.  
 Aluminiumsulfit 98.  
 Aluminiumsulfoeyanid 108.  
 Aluminiumsulfuret 98.  
 Aluminiumthiocyanat 108.  
 Aluminiumwismuth 114.  
 Aluminiumzink 114.  
 Aluminiumzinn 114.  
 Alunit 78.  
 Amarantit 334.  
 Amethyst, orientalischer 88.  
 Ammoniakalaun 104.  
 Ammoniumaluminiumfluorid 97.  
 Ammoniumaluminiumkarbonat 109.  
 Ammoniumaluminiummolybdat 630.  
 Ammoniumaluminiumsesquifluorid 97.  
 Ammoniumaluminiumsulfat 104.  
 Ammoniumarseniovandicovanadat 719.  
 Ammoniumauricyanid 775.  
 Ammoniumaurocyanid 774.  
 Ammoniumborfluorid 75.  
 Ammoniumcadmiumparawolframat 671.  
 Ammoniumchlorochromat 577.  
 Ammoniumchromalaun 551.  
 Ammoniumchromat 577.  
 Ammoniumchromojodat 577.  
 Ammoniumcuprinickelsulfat 510.  
 Ammoniumdichromat 577.  
 Ammoniumdichromatquecksilberchlorid 585.  
 Ammoniumdihypovanadat 723.  
 Ammoniumdisulfomolybdat 624.  
 Ammoniumdisulfowolframat 668.  
 Ammoniumdivanadat 724.  
 Ammoniumduodekaphosphormolybdat 614.  
 Ammoniumeisenalaun 336.  
 Ammoniumeiseneyanür 369.  
 Ammoniumeisenheptanitrososulfonat 344.  
 Ammoniumeisenmanganwolframat 676.  
 Ammoniumferrichlorid 314.  
 Ammoniumferrifluorid 320.  
 Ammoniumferripyrophosphaminat 351.  
 Ammoniumferrisulfat 336.  
 Ammoniumferrit 384.  
 Ammoniumferrochlorid 309.  
 Ammoniumferronickelsulfat 510.  
 Ammoniumferrophosphat 347.  
 — sekundäres 347.  
 Ammoniumferrosulfa 330.  
 Ammoniumfluorochromat 578.  
 Ammoniumgoldchlorid 765.  
 Ammoniumgoldjodid 769.  
 Ammoniumhexatantalat 738.  
 Ammoniumiridiumbromid 905.  
 Ammoniumiridiumchlorid 904.  
 Ammoniumiridiumchlorür 902.  
 Ammoniumiridiumjodid 906.  
 Ammoniumiridiumjodür 905.  
 Ammoniumiridiumplatinchlorid 904.  
 Ammoniumiridiumsesquibromid 905.  
 Ammoniumiridiumsesquichlorid 902.  
 Ammoniumiridiumsesquijodid 906.  
 Ammoniumiridiumsesquisulfid 908.  
 Ammoniumiridobromid 905.  
 Ammoniumkaliumchromat 577.  
 Ammoniumkobaltchlorid 404.  
 Ammoniumkobaltkobaltisulfid 409.  
 Ammoniumkobalttonickelsulfat 510.  
 Ammoniumkobaltoorthophosphate 476.  
 Ammoniumkobaltosulfat 411.  
 Ammoniumkobaltosulfid 409.  
 Ammoniumkupfersulfomolybdat 628.  
 Ammoniumlithiumchromat 577.  
 Ammoniummanganalaun 267.  
 Ammoniummanganarseniat 273.  
 Ammoniummanganocyanid 276.  
 Ammoniummanganferrosulfat 332.  
 Ammoniummanganonickelsulfat 510.  
 Ammoniummanganorthophosphat 271.  
 Ammoniummagnesiummolybdat 627.  
 Ammoniummagnesiumnickelsulfat 509.  
 Ammoniummagnesiumparawolframat 670.  
 Ammoniummagnesiumplatincyänür 839.  
 Ammoniummercurowolframat 673.  
 Ammoniummetaborate 74.  
 Ammoniummetavanadat 723.  
 Ammoniummetawolframat 666.  
 Ammoniummolybdänfluorid 609. 610.  
 Ammoniummolybdat 623.  
 Ammoniummonometaphosphormolybdat 616.  
 Ammoniumnatriummonomolybdänperjodat 608.  
 Ammoniumnickelchlorür 502.  
 Ammoniumnickelcyanür 517.  
 Ammoniumnickelkarbonat 517.  
 Ammoniumnickelnitrat 511.  
 Ammoniumnickelnitrit 510.  
 Ammoniumnickelorthophosphat 512.  
 Ammoniumnickelsulfat 509.  
 Ammoniumniobfluoridoxyfluorid 747.  
 Ammoniumnioboxyfluorid 747.  
 Ammoniumoctoborat 74.  
 Ammoniumosmanübersmat 924.  
 Ammoniumosmiumtetrachlorid 921.  
 Ammoniumosmiumtrichlorid 920.  
 Ammoniumpalladiumchlorid 883.  
 Ammoniumpalladiumchlorür 881.  
 Ammoniumpalladiammoniumhydroxyd 889.  
 Ammoniumparawolframat 667.  
 Ammoniumpermanganat 281.  
 Ammoniumpermolybdat 624.  
 Ammoniumphosphodivanadat 718.  
 Ammoniumphosphormolybdat 614.  
 Ammoniumphosphorosomolybdat 616.  
 Ammoniumphosphorosophsphormolybdat 616.

- Ammoniumphosphovanadicovanadat 718.  
 Ammoniumplatinbromid 802.  
 Ammoniumplatinchlorid 798.  
 Ammoniumplatinchlorür 792.  
 Ammoniumplatincyannür 837.  
 Ammoniumplatincyannürbromid 837.  
 Ammoniumplatincyannürchlorid 837.  
 Ammoniumplatinjodid 803.  
 Ammoniumplatinsulfid 809.  
 Ammoniumplatinsulfocyanid 842.  
 Ammoniumplatojodonitrit 812.  
 Ammoniumplatonitrit 810.  
 Ammoniumplatosulfid 806.  
 Ammoniumplatosulfitammoniumchlorid 807.  
 Ammoniumpyrodisulfomolybdat 624.  
 Ammoniumpyrooxyhexasulfovanadat 716.  
 Ammoniumrhodiumchlorid 866.  
 Ammoniumrutheniumchlorid 854.  
 Ammoniumrutheniumsqueichlorid 854.  
 Ammoniumscandiumsulfat 217.  
 Ammoniumssequivanadat 724.  
 Ammoniumsulfomolybdat, normales 625.  
 Ammoniumsulfovanadat, normales 716.  
 Ammoniumsulfowolframat, normales 668.  
 Ammoniumsulfowolframate 668.  
 Ammoniumtantalfuorid 736.  
 Ammoniumtantaloxyfluorid 736.  
 Ammoniumtetraborat 74.  
 Ammoniumtetrachromat 576.  
 Ammoniumtetramolybdänhyperjodat 608.  
 Ammoniumtrichromat 577.  
 Ammoniumtrisulfodimolybdat, primäres 624.  
 Ammoniumtrivanadat, gelbes 724.  
 — rothes 724.  
 Ammoniumuranat 698.  
 Ammoniumuranylperuranat 698.  
 Ammoniumvanadicovanadinat 723.  
 Ammoniumvanadindioxyfluorid 714.  
 Ammoniumvanadinoxidfluorid 714.  
 Ammoniumvanadinsesquifluorid 713.  
 Ammoniumwolframat, normales 667.  
 Ammoniumwolframate 675.  
 Ammoniumzinknickelsulfat 509.  
 Ammoniumzinkwolframat 671.  
 Analcim 110.  
 Andalusit 109.  
 Andesin 110.  
 Anhydroarsenwolframsäure 655.  
 Anhydrooxykobaltaminbichromat 471.  
 Anhydrooxykobaltaminchlorid 467.  
 Anhydrooxykobaltaminchloridnitrat 471.  
 Anhydrooxykobaltaminchloridsulfat 469.  
 Anhydrooxykobaltaminnitrat 471.  
 Anhydrooxykobaltaminnitratsulfat, schwefelsaures 471.  
 Anhydrooxykobaltaminchloridplatinchlorid 468.  
 Anhydrooxykobaltaminchloridquecksilberchlorid 468.  
 Anhydrooxykobaltaminsulfat, neutrales 469.  
 Anhydrooxykobaltaminsulfate 469.  
 Anhydrophosphorluteowolframsäure 652.  
 Anlassen 361.  
 Anlauffarben 361.  
 Annabergit 513.  
 Annaglas 151. 681.  
 Anorthit 79. 110.  
 Anthosiderit 382.  
 Antikgold 782.  
 Antimoneisen 353.  
 Antimoneisenkalium 353.  
 Antimonferrocyanid 370.  
 Antimonimolybdat 618.  
 Antimonmangan 274.  
 Antimonnickel 489. 514.  
 Antimonosomolybdat 618.  
 Antimonschwefelnickel 514.  
 Argentammoniumplatinchlorür 793.  
 Argentan 519.  
 Argentoferrimetaphosphat 351.  
 Argentoferrit 386.  
 Argentoferroferrit 386.  
 Arnaudon's Grün 566.  
 Arrhenit 2.  
 Arseneisenkobalt 486.  
 Arsenikalkies 351.  
 Arsenikeisen 351.  
 Arseniovanadicovanadinsäuren 719.  
 Arseniovanadinsäure 719.  
 Arseniowolframsäuren 654.  
 Arsenkupferisenkobalt 486.  
 Arsenmangan 273.  
 Arsenmolybdänsäure 616.  
 Arsennickel 513.  
 Arsennickelglanz 489.  
 Arsenopyrit 353.  
 Arsenoarsenwolframat 655.  
 Arsenosomolybdate 618.  
 Arsenosophosphorwolframate 655.  
 Arsenosowolframate 655.  
 Arsenrhodium 871.  
 Arsensiliciumgold 776.  
 Arsensiliciumkobalt 484.  
 Arsenwolframsäure 655.  
 Asbolit 486.  
 Aseptin 64.  
 Astralit 154.  
 Atlasglas 155.  
 Augendre's Pulver 369.  
 Aurate 761.  
 Auriaurooxyd 759.  
 Auribromid 766.  
 Aurichlorid 762.  
 Auricyanid 775.  
 Aurijodat 769.  
 Aurijodid 768.  
 Aurikaliumsulfat 772.  
 Aurikaliumsulfid 772.  
 Aurimolybdat 779.  
 Aurinatriumpyrophosphat 773.  
 Aurinitrat 772.  
 Aurioxyd 760.  
 Aurisalze 758.  
 Aurisulfat 772.  
 Aurisulfid 770.

Auroammoniumsulfid 771.  
 Auroantimoniat 773.  
 Auroaurichlorid 762.  
 Auroaurisulfid 770.  
 Aurobaryumhyposulfid 771.  
 Aurobaryumsulfid 771.  
 Aurobromid 766.  
 Aurochlorid 761.  
 Aurocyanid 774.  
 Aurohyposulfid 770.  
 Aurojodid 768.  
 Aurokaliumsulfid 771.  
 Auronatriumsulfid 771.  
 Auronatriumthiosulfat 770.  
 Aurooxyd 758.  
 Aurosälze 758.  
 Aurosulfat 771.  
 Aurosulfid 769.  
 Aurothiosulfat 770.  
 Auryl 758.  
 Aurylnitrat 772.  
 Aurylsulfat, saures 772.  
 Ausblühungen auf Mauersteinen 186.  
 Automolit 113.  
 Autunit 680.  
 Aventurin 154.  
  
 Backsteine 185.  
 Bamboo 183.  
 Baryumaluminate 112.  
 Baryumantimonosowolframat 655.  
 Baryumaurobromocyanid 774. 775.  
 Baryumaurochlorocyanid 774.  
 Baryumaurocyanid 774. 775.  
 Baryumaurojodocyanid 774. 775.  
 Baryumborate 76.  
 Baryumborfluorid 76.  
 Baryumborodeciwolframat 674.  
 Baryumchlorochromat 580.  
 Baryumchlorochromatchlorid 580.  
 Baryumchromat 579.  
 Baryumchromit 579.  
 Baryumdichromat 579.  
 Baryumdikobaltit 400.  
 Baryumdiuranat 699.  
 Baryumdivanadat 726.  
 Baryumeisenheptanitrososulfonat 344.  
 Baryumferrat 385.  
 Baryumferrit 385.  
 Baryumgolddibromid 767.  
 Baryumgoldchlorid 765.  
 Baryumgoldjodid 769.  
 Baryumhexametaphosphormolybdat 616.  
 Baryumhexatantalat 739.  
 Baryumhyperchromat 579.  
 Baryumiridiumchlorid 904.  
 Baryumiridiumsesequichloridiridium-  
 sesquinitritbaryum 908.  
 Baryumiridiumsesequicyanid 912.  
 Baryumkaliumosmiumcyanür 926.  
 Baryumkaliumtrichromat 579.  
 Baryumkobaltit 400.  
 Baryummanganat 283.

Baryummanganite 283.  
 Baryummanganocyanid 276.  
 Baryummetavanadat 726.  
 Baryummetawolframat 669.  
 Baryummolybdat, normales 626.  
 Baryumnatriumwolframat 670.  
 Baryumnickelcyanür 517.  
 Baryumnickelnitrit 511.  
 Baryumosmanüberosmat 924.  
 Baryumosmat 927.  
 Baryumosmiumcyanür 926.  
 Baryumoxydeisenoxyd 385.  
 Baryumpalladiumchlorür 882.  
 Baryumpalladiumcyanür 891.  
 Baryumparawolframat 669.  
 Baryumpermanganat 283.  
 Baryumpermolybdat 626.  
 Baryumplatinat 844.  
 Baryumplatinbromid 802.  
 Baryumplatinchlorid 799.  
 Baryumplatinchlorür 792.  
 Baryumplatincyanür 838.  
 Baryumplatincyanürbromid 838.  
 Baryumplatincyanürchlorid 838.  
 Baryumplatincyanürjodid 838.  
 Baryumplatinjodid 803.  
 Baryumplatinsulfocyanid 842.  
 Baryumplatojodonitrit 812.  
 Baryumplatonitrit 810.  
 Baryumpyrovanadat 726.  
 Baryumrhodiumchlorid 866.  
 Baryumrhodiumnitrit 868.  
 Baryumruthenat 859.  
 Baryumrutheniumsesequichlorid 854.  
 Baryumsulfotrimolybdat 626.  
 Baryumtetramolybdat, primäres 625.  
 Baryumtrimolybdat 626.  
 Baryumtrivanadat 727.  
 Baryumvanadat 726.  
 Baryumwolframat, normales 669.  
 Basaltgut 183.  
 Bauxit 79. 89.  
 Beinglas 147.  
 Berlinerblau 376.  
 — ammoniakalisches 376.  
 — basisches 377.  
 — lösliches 374.  
 — natürliches 347.  
 Berlinergrün 378.  
 Beryllialuminat 113.  
 Berylliumborat 76.  
 Berylliummagnesiumplatincyanür 839.  
 Beryllumpalladiumchlorid 883.  
 Beryllumpalladiumchlorür 882.  
 Berylliumplatinchlorid 799.  
 Berylliumplatinchlorür 792.  
 Berylliumplatincyanür 838.  
 Berylliumplatojodonitrit 812.  
 Berylliumplatonitrit, basisches 810.  
 Bessemerprozess 360.  
 Bieberit 411.  
 Biscuit 182.  
 Biscuitgut 183.  
 Blasenstahl 360.

- Blaueisenerz 347.  
 Blaueisenstein 347.  
 Bleiborat 77.  
 Bleiborfluorid 77.  
 Bleichromat 582.  
 — basisches 583.  
 Bleichromit 582.  
 Bleidichromat 582.  
 Bleieisenheptanitrososulfonat 344.  
 Bleiferriit 386.  
 Bleiglas 143.  
 Bleiglasuren 188.  
 Bleihydroperoxydmanganhydroperoxyd 283.  
 Bleiiridiumoxyd 913.  
 Bleikaliumpchromat 583.  
 Bleikrystallglas 143.  
 Bleilithiumchromat 583.  
 Bleimanganat 284.  
 Bleimetavanadat 728.  
 Bleimetawolframmat 671.  
 Bleimolybdat 627.  
 Bleinatriumpchromat 583.  
 Bleiorthovanadat 728.  
 Bleiosmanübersmat 924.  
 Bleipermanganat 284.  
 Bleiplatinbromid 802.  
 Bleiplatinchlorid 799.  
 Bleiplatinchlorür 793.  
 Bleiplatincyand 839.  
 Bleiplatincyandür 839.  
 Bleiplatincyandürbromid 839.  
 Bleiplatinoxysulfocyanid 842.  
 Bleiplatinsulfocyanid 842.  
 Bleiplatojodonitrit 812.  
 Bleiplatonitrit 810.  
 Bleipyrovanadat 728.  
 Bleirhodiumchlorid 866.  
 Bleisulfochromit 583.  
 Bleitetraavanadat 728.  
 Bleiuranat 699.  
 Bleiwolframmat 671.  
 — normales 671.  
 Blutlaugensalz, gelbes 367.  
 — rothes 371.  
 Blutstein 300.  
 Bodenit 2.  
 Bologneser Flaschen 127.  
 Bolus 111.  
 Bor 55.  
 Boracit 55.  
 Boracium 55.  
 Boraluminium 113.  
 Borate 63.  
 Borax 71.  
 — octaëdrischer 73.  
 — prismatischer 72.  
 — venetianischer 72.  
 Boraxperle 73.  
 Boraxsäure 60.  
 Borbromid 66.  
 Borchlorid 64.  
 Borfluorid 66.  
 Borfluorkalium 71.  
 Borfluormetalle 68.  
 Borfluorwasserstoff 67.  
 Borhydrid 58.  
 Borjodid 66.  
 Borkalium 71.  
 Borkohlenstoffaluminium 113.  
 Bormangan 284.  
 Bormolybdate 629.  
 Bornit 322.  
 Bornitrid 69.  
 Borocalcit 55.  
 Borocarbide 70.  
 Boroduodeciwolframsäure 673.  
 Boroglycerin 64.  
 Boronatrocalcit 55.  
 Borowolframsäure 673.  
 Boroxchlorid 65.  
 Boroxyd 59.  
 Boroxyltrichlorid 65.  
 Borphosphorsäure 70.  
 Borsäure 60.  
 Borsäureanhydrid 59.  
 Borsäuren 60.  
 Borschwefelsäure 69.  
 Borstickstoff 69.  
 Borsulfid 68.  
 Bortribromid 66.  
 Bortrichlorid 64.  
 Bortrifluorid 66.  
 Bortrijodid 66.  
 Bortrioxyd 59.  
 Borvanadin 719.  
 Borwasserstoff 58.  
 Braunit 231. 241.  
 Braunstein 244.  
 Breithauptit 489.  
 Brockenglas 149.  
 Bröggerit 2. 680.  
 Bromaluminium 95.  
 Brommangan 256.  
 Brommolybdänchlorid 606.  
 Bromochloroplatindiamminchlorid 825.  
 Bromochromtetraminbromid 557.  
 Bromochromtetraminchlorid 557.  
 Bromochromtetraminsulfat 557.  
 Bromodiplatindiamminchlorid 832.  
 Bromodiplatindiamminnitrat 832.  
 Bromodiplatindiamminsulfat 832.  
 Bromohydroxyplatindiamminbromid 825.  
 Bromohydroxyplatindiamminchlorid 825.  
 Bromomolybdänbromid 605. 606.  
 Bromomolybdänchromat 606.  
 Bromomolybdänfluorid 606.  
 Bromomolybdänhydroxyd 606.  
 Bromomolybdänjodid 606.  
 Bromomolybdänmolybdat 606.  
 Bromomolybdänoxalat 606.  
 Bromomolybdänphosphat 606.  
 Bromomolybdänsulfat 606.  
 Bromonitratoplatindiamminnitrat 828.  
 Bromonitratoplatindiamminsulfat 828.  
 Bromoplatinamminbromid 823.  
 Bromoplatindiamminbromid 825.

- Bromoplatindiamminchlorid 825.  
 Bromoplatindiammindichromat 829.  
 Bromoplatindiamminnitrat 828.  
 Bromoplatindiamminphosphat 829.  
 Bromoplatindiamminsulfat 826.  
 Bromoplatinmonodiamminnitrat 831.  
 Bromoplatinmonodiamminsulfat 831.  
 Bromoplatinsemidiamminbromid 830.  
 Bromoplatinsemidiamminnitrit 830.  
 Bromopurpureochromchlorid 559.  
 Bromopurpureorhodiumbromid 869.  
 Bromosulfatoplatindiamminsulfat 827.  
 Bromwasserstoffgoldbromid 767.  
 Bunsenit 497.  
 Buntkupfererz 322.
- Cadmiumammoniumosmanüberosmat 924.  
 Cadmiumammoniumplatinchlorür 793.  
 Cadmiumaurocyanid 774.  
 Cadmiumborat 77.  
 Cadmiumchromat 582.  
 Cadmiumchromit 582.  
 Cadmiumferrochlorid 309.  
 Cadmiumgoldchlorid 766.  
 Cadmiumkaliumchromat 582.  
 Cadmiummetawolframat 671.  
 Cadmiummolybdänfluorid 610.  
 Cadmiummolybdat 627.  
 Cadmiumpalladiumchlorür 882.  
 Cadmiumparawolframat 671.  
 Cadmiumpermanganat 283.  
 Cadmiumplatinchlorid 799.  
 Cadmiumplatincyanür 839.  
 Cadmiumplatincyanürbromid 839.  
 Cadmiumplatojodonitrit 812.  
 Cadmiumplatonitrit 810.  
 Cadmiumplatosamminecyanid 839.  
 Cadmiumsulfochromit 582.  
 Cadmiumvanadat 727.  
 Cadmiumwolframat, normales 671.  
 Calciumaluminate 111.  
 Calciumauricyanid 775.  
 Calciumaurobromocyanid 774.  
 Calciumaurocyanid 774.  
 Calciumaurojodocyanid 774.  
 Calciumborat 75.  
 Calciumborfluorid 75.  
 Calciumchloroborat 75.  
 Calciumchlorochromat 578.  
 Calciumchromat 578.  
 Calciumchromit 578.  
 Calciumcupriwolframat 672.  
 Calciumdichromat 578.  
 Calciumdiuranat 699.  
 Calciumdivanadat 725.  
 Calciumeisenheptanitrososulfonat 344.  
 Calciumferrit 384.  
 Calciumgoldchlorid 765.  
 Calciumiridiumoxyd 913.  
 Calciumiridiums sesquioxid 913.  
 Calciumkaliumchromat 578.  
 Calciumkaliumnatriumchromat 578.  
 Calciumkaliumvanadat 725.  
 Calciummanganat 282.  
 Calciummanganicyanid 276.  
 Calciummanganite 281.  
 Calciummanganocyanid 276.  
 Calciummetawolframat 668.  
 Calciummolybdat, normales 625.  
 Calciumnickelcyanür 517.  
 Calciumoxydeisenoxyd 384.  
 Calciumpalladiumchlorür 882.  
 Calciumparawolframat 668.  
 Calciumpermanganat 282.  
 Calciumplatinbromid 802.  
 Calciumplatinchlorid 798.  
 Calciumplatinchlorür 792.  
 Calciumplatincyanür 837.  
 Calciumplatinjodid 803.  
 Calciumplatojodonitrit 812.  
 Calciumplatonitrit 810.  
 Calciumpyrovanadat 725.  
 Calciumruthenat 859.  
 Calciumsulfotrimolybdat 625.  
 Calciumtetramolybdat 625.  
 — primäres 625.  
 Calciumtrimolybdat 625.  
 Calciumtrivanadat 725.  
 Calciumvanadat, normales 725.  
 — mit Chlorealcium 725.  
 — vierdrittelsaures 725.  
 Calciumvanadinwagnerit 725.  
 Calciumwolframat, normales 668.  
 Cämentation 753.  
 Carara 183.  
 Carbonylferrocyanalkium 381.  
 Carphosiderit 334.  
 Carrolit 485.  
 Cäsiumalaun 104.  
 Cäsiumaluminiumsulfat 104.  
 Cäsiumplatinchlorid 798.  
 Cäsiumplatinchlorür 792.  
 Cäsiumplatojodonitrit 812.  
 Cäsiumplatonitrit 810.  
 Cement 158. 162.  
 — dolomitischer 161.  
 Cemente, gemischte 158.  
 Cementstahl 360.  
 Cer 11. 15.  
 Cerbromid 18.  
 Cercarbid 24.  
 Cerchlorid 17.  
 Cereyanür 25.  
 Cerdioxyd 17.  
 Cerfluorid 19.  
 Cerhydroxyd 17.  
 Cerkarbonat 24.  
 Cerinitrat 23.  
 Ceriorthophosphat 24.  
 Cerioxyd 17.  
 Cerisulfat 22.  
 Cerit 12.  
 Ceriterden 11.  
 Cerium 11.  
 Ceriumoxychlorid 18.  
 Cerjodat 18.  
 Cerjodid 18.



- Cerobromat 18.  
 Cerocersulfat 22.  
 Cerodithionat 19.  
 Ceroferricyanür 25.  
 Ceroferrocyanür 25.  
 Cerohydroxyd 16.  
 Cerohypophosphit 23.  
 Cerokarbonat 24.  
 Ceroluteokobaltsulfat 25.  
 Cerometaphosphat 24.  
 — anhydrosaurer 24.  
 Ceromolybdat 25.  
 Ceronitrat 22.  
 Cerooxyd 16.  
 Cerophosphat 23.  
 Ceroplatineyanür 25.  
 Ceroplatinonitrit 26.  
 Ceroplatojodonitrit 26.  
 Ceropyrophosphat 24.  
 Cerorhodanid 25.  
 Ceroroseokobaltsulfat 25.  
 Cerosulfat 20.  
 Cerosulfit 19.  
 Ceroxydul 16.  
 Ceroxyduloxyd 17.  
 Cerplatinchlorid 800.  
 Cerplatinchlorür 793.  
 Cerplatineyanür 840.  
 Cerplatojodonitrit 813.  
 Cerplatonitrit 811.  
 Cersesquioxid 16.  
 Cersilicium 25.  
 Cersilikat 25.  
 Cersulfid 19.  
 Cersuperoxyd 16.  
 Certetrafluorid 19.  
 Cerwasserstoff 16.  
 Cerwolframat 25.  
 Ceylanit 113.  
 Chabasit 110.  
 Chalkolith 680.  
 Chamaeleon minerale 278.  
 Chaux métallique 478.  
 China-clay 183.  
 Chloanthit 489. 513.  
 Chlorammoniumplatosulfit, salzsaures 807.  
 Chlorationsprozess, Plattner's 756.  
 Chlorkaliumbichromat 574.  
 Chlorochromtetraminbromid 556.  
 Chlorochromtetraminchlorid 555.  
 Chlorochromtetraminchloridplatinchlorid 556.  
 Chlorochromtetraminchloridquecksilberchlorid 556.  
 Chlorochromtetraminchromat 557.  
 Chlorochromtetraminjodid 556.  
 Chlorochromtetraminnitrat 556.  
 Chlorochromtetraminsilicofluorid 557.  
 Chlorochromtetraminsulfat 556.  
 Chlorodiplatosindiamminchlorid 831.  
 Chloromolybdänbromid 602.  
 Chloromolybdänchlorid 601.  
 Chloromolybdänchloridchlorammonium 601.  
 Chloromolybdänchloridchlorkalium 601.  
 Chloromolybdänhydroxyd 601.  
 Chloromolybdänjodid 602.  
 Chloronitratoplatinindiamminnitrat 828.  
 Chloronitratoplatinindiamminsulfat 828.  
 Chloropal 382.  
 Chloroplatinamminchlorid 823.  
 Chloroplatinamminnitrit 823.  
 Chloroplatinamminnitritochlorid 823.  
 Chloroplatinindiamminbromid 825.  
 Chloroplatinindiamminchlorid 824.  
 Chloroplatinindiamminchloridplatinchlorid 825.  
 Chloroplatinindiamminchromat 829.  
 Chloroplatinindiamminnitrat 827.  
 Chloroplatinindiamminplatinchlorid 825.  
 Chloroplatinindiamminrhodanid 826.  
 Chloroplatinindiamminsulfat 826.  
 Chloroplatinmonodiamminchlorid 830.  
 Chloroplatinsemidiamminchlorid 830.  
 Chloroplatinsemidiamminnitrit 830.  
 Chloropurpureochromchlorid 558.  
 Chloropurpureorhodiumchlorid 869.  
 Chloropurpureorhodiumhydroxyd 869.  
 Chlorwasserstoffgoldchlorid 763.  
 Christophit 225.  
 Chrom 523.  
 Chromalaun 549.  
 Chromaluminium 587.  
 Chromamalgam 587.  
 Chromaminbasen 552.  
 Chromammoniakverbindungen 552.  
 Chromammoniumsulfocyanat 569.  
 Chromate 534.  
 Chromaventurin 155.  
 Chrombaryumsulfocyanat 569.  
 Chrombleisulfocyanat 569.  
 Chrombromid 542.  
 Chrombromür 542.  
 Chromchlorat 542.  
 Chromchlorid 538.  
 Chromchloridammoniak 555.  
 Chromchlorid, Doppelsalze 540.  
 Chromchloride, wasserhaltige 539.  
 Chromchlorür 536.  
 Chromdiamindiaquotrirhodanid 555.  
 Chromdioxid 531.  
 Chromeisenstein 523.  
 Chromfluorid 544.  
 Chromgelb 582.  
 Chromhydroxyd 528.  
 Chromhydroxylaminalaun 551.  
 Chromiarsenit 567.  
 Chromiborat 585.  
 Chromibromat 543.  
 Chromichromat 531.  
 Chromicyanammonium 568.  
 Chromicyaneisen 568.  
 Chromicyanid 568.  
 Chromicyankalium 568.  
 Chromicyankupfer 568.  
 Chromicyansilber 568.  
 Chromidithionat 546.  
 Chromiferrocyanid 568.

- Chromihypophosphit 566.  
 Chromikarbonate 567.  
 Chromimetaphosphat 566.  
 Chrominitrat 565.  
 Chromiorthophosphat 566.  
 — grünes 566.  
 — saures 566.  
 — violette 566.  
 Chromiphosphit 566.  
 Chromipyrarseniat 567.  
 Chromipyrphosphat 566.  
 Chromisalze 530.  
 Chromisulfarseniat 567.  
 Chromisulfarsenit 567.  
 Chromisulfat 546.  
 — Doppelsalze 551.  
 Chromisulfate, basische 548.  
 Chromisulfit 546.  
 Chromisulfocyanat 569.  
 Chromit 523.  
 Chromite 530.  
 Chromiowolframat 677.  
 Chromjodat 543.  
 Chromjodid 543.  
 Chromjodsäure 543.  
 Chromjodür 543.  
 Chromkaliumsulfocyanat 569.  
 Chromkarbid 567.  
 Chromnatriumsulfocyanat 569.  
 Chromnitrid 552.  
 Chromoacetat 567.  
 Chromocker 523.  
 Chromocyankalium 568.  
 Chromokarbonat 567.  
 Chromooxalat 567.  
 Chromophosphat 566.  
 Chromorange 583.  
 Chromosalze 526.  
 Chromosulfat 546.  
 Chromoxychloride 540.  
 Chromoxycyanid 568.  
 Chromoxyd 527.  
 Chromoxyd-Löwigit 550.  
 Chromoxyd, magnetisches 531.  
 Chromoxydsalze 530.  
 Chromoxydul 526.  
 Chromoxyduloxyd 527.  
 Chromoxydulsalze 526.  
 Chromphosphid 566.  
 Chromplatinchlorid 800.  
 Chromplatonitrit, basisches 811.  
 Chromroth 583.  
 Chromsäure 532.  
 Chromsäureanhydrid 532.  
 Chromsäurechlorid 541.  
 Chromsäuremolybdänsäure 631.  
 Chromsäuresalze 534.  
 Chromschwefelsäure 548. 551.  
 Chromsesquioxyd 527.  
 Chromsilbersulfocyanat 569.  
 Chromsilicium 588.  
 Chromsulfatchlorid 549.  
 Chromsulfid 545.  
 Chromsulfür 545.  
 Chromsulfürsulfid 545.  
 Chromtrioxyd 532.  
 Chromylechlorid 541.  
 Chromylfluorid 544.  
 Chromzinnober 583.  
 Chrysoberyll 113.  
 Churchit 12.  
 Cleveit 2. 680.  
 Columbit 741.  
 Columbium 740.  
 Copiapit 333.  
 Cornish stone 183.  
 Cöruleum 484.  
 Croceokobaltaminphosphormolybdat 615.  
 Croceokobaltbromid 421.  
 Croceokobaltchlorid 421.  
 Croceokobaltchromat 421.  
 Croceokobaltdichromat 421.  
 Croceokobaltgoldchlorid 421.  
 Croceokobaltnitrat 421.  
 Croceokobaltperjodid 421.  
 Croceokobaltplatinchlorid 421.  
 Croceokobaltsulfat 421.  
 Croceokobaltverbindungen 420.  
 Crocus aperitivus 303.  
 Crownlas 144.  
 Cryptolit 12.  
 Cuprammoniumplatinchlorür 793.  
 Cupriferrisulfat 336.  
 Cupriferrit 386.  
 Cuprikobaltsulfat 411.  
 Cuprikobaltsulfid 485.  
 Cuprimetawolframat 671.  
 Cuprimolybdate 628.  
 Cuprinickelsulfat 509.  
 Cupriwolframatammoniak 672.  
 Cupriwolframat, normales 672.  
 Cuprocupriferosulfid 322.  
 Cuprocupriwolframat 672.  
 Cuproferrosulfid 323.  
 Cuproscheelit 632. 672.  
 Cyanit 109.  
 Cyrtolit 2.  
 Damaststahl 361.  
 Daubréelit 523.  
 Decipinerde 52.  
 Decipium 52.  
 Decipiumacetat 52.  
 Decipiumformat 52.  
 Decipiumjodat 52.  
 Decipiumoxalat 52.  
 Decipiumoxyd 52.  
 Decipiumsulfat 52.  
 Descloizit 701.  
 Dialogit 274.  
 Diaminchromrhodanidluteokobaltrhodanid 555.  
 Diaminchromrhodanidquecksilbersulfid 555.  
 Diaminchromrhodanidrhodanammonium 554.  
 Diaminchromrhodanidrhodanbaryum 554.

- Diaminchromrhodanidrhodanblei 555.  
 Diaminchromrhodanidrhodancalcium 555.  
 Diaminchromrhodanidrhodaneisen 555.  
 Diaminchromrhodanidrhodankalium 553.  
 Diaminchromrhodanidrhodankupfer 555.  
 Diaminchromrhodanidrhodannatrium 554.  
 Diaminchromrhodanidrhodansilber 555.  
 Diaminchromrhodanidrhodanwasserstoff-  
   säure 553.  
 Diaminchromrhodanidverbindungen 553.  
 Diaminkobaltammoniumnitrit 415.  
 Diaminkobaltkaliumnitrit 415.  
 Diaminkobaltmercuronitrit 415.  
 Diaminkobaltnitritblei 4 5.  
 Diaminkobaltsilbernitrit 4 5.  
 Diaminkobaltthalliumnitrit 415.  
 Diammoniumferriferrocyanid 376.  
 Dianium 740.  
 Diaspor 78. 89.  
 Dichrokobaltchlorid 37. 416.  
 Didym 35.  
 Didymarsenat 40.  
 Didymarsenit 40.  
 Didymborat 41.  
 Didymbromat 38.  
 Didymbromid 38.  
 Didymchlorid 37.  
 Didymchromat 41.  
 Didymdithionat 38.  
 Didymfluorid 38.  
 Didymhydroxyd 37.  
 Didymhypochlorit 38.  
 Didymjodat 38.  
 Didymkarbonat 40.  
 Didymmanganat 41.  
 Didymmetaphosphat 40.  
 Didymmolybdat 41.  
 Didymnitrat 40.  
 Didymorthophosphat 40.  
 Didymoxyd 37.  
 Didymperchlorat 38.  
 Didymperjodat 38.  
 Didymperoxyd 37.  
 Didymphosphit 40.  
 Didymplatinchlorid 800.  
 Didymplatinchlorür 793.  
 Didymplatincyranür 41. 840.  
 Didymplatojodonitrit 813.  
 Didymplatonitrit 811.  
 Didympyrophosphat 40.  
 Didymrhodanid 41.  
 Didymsulfat 39.  
 Didymsulfid 38.  
 Didymsulfid 38.  
 Didymvanadat 41.  
 Didymzinkjodid 38.  
 Didymwolframat 41.  
 Dikaliumferriferrocyanid 374.  
 Dilithiumvanadat 723.  
 Dimanganorthomanganit 234. 239.  
 Dimanganotrimanganit 235.  
 Dimangansäure 249.  
 Dinas bricks 186.  
 Dinatriumplatinsulfoplatinat 803.  
 Dinatriumvanadat 722.  
 Diplatinammin, sesquisalpetersaures 827.  
 Diplatindiammine 831.  
 Diplatinphosphorchlorür 796.  
 Diplatodiammine 831.  
 Diplatodiamminhydroxyd 831.  
 Diplatosindiammine 831.  
 Disthen 109.  
 Diuranate 686.  
 Divanadylchlorid 711.  
 Divanadyldithionat 717.  
 Divanadylnitrat 717.  
 Divanadylsalze 705.  
 Divanadylsulfat 716.  
 Divanadylphosphat 718.  
 Divanadyltetrachlorid 711.  
 Dysprosium 43.  
 Edwardit 12.  
 Einmalschmelzerei 359.  
 Eisen 287.  
 — passives 293.  
 Eisenaluminium 389.  
 Eisenamalgame 389.  
 Eisenantimon 387.  
 Eisenantimonkalium 388.  
 Eisenarsenide 351.  
 Eisenbaryum 388.  
 Eisenbinitrosulfuret 343.  
 Eisenblau 347.  
 Eisenblei 388.  
 Eisenbor 387.  
 Eisenbromid 317.  
 Eisenbromide, basische 317.  
 Eisenbromür 316.  
 Eisenchlorid 310.  
 Eisenchloridammoniak 341.  
 Eisenchloride, basische 314.  
 Eisenchloridplatinchlorid 800.  
 Eisenchlorür 308.  
 Eisenchlorürammoniak 340.  
 Eisenchlorürchlorid 310.  
 Eisenchlorürplatinchlorid 800.  
 Eisendisulfid 324. 325.  
 Eisenerze, Verhüttung 354.  
 Eisenfeldspath 382.  
 Eisenfluorid 319.  
 Eisenfluorür 319.  
 Eisengewinnung 354.  
 Eisengips 347.  
 Eisenglanz 300.  
 Eisenglimmer 300.  
 Eisenheptakarbonyl 363.  
 Eisenheptanitrosulfosäure 341.  
 Eisenhydroxyde 302.  
 Eisenhydroxydul 296.  
 Eisenhydroxyduloxyd 299.  
 Eisenhypochlorit 316.  
 Eisenjodür 318.  
 Eisenkalium 387.  
 Eisenkarbonyl 362.  
 Eisenkies 324.  
 Eisenkupfer 388.

- Eisenmagnesium 388.  
 Eisenmohr 299.  
 Eisenmolybdän 631.  
 Eisenmonooxyd 295.  
 Eisennatrium 388.  
 Eisennickelblende 489.  
 Eisennitrososulfantimoniat 343.  
 Eisennitrososulfokarbonat 343.  
 Eisenoxybromide 317.  
 Eisenoxychloride 314.  
 Eisenoxyd 300.  
 — magnetisches 297.  
 Eisenoxydhydrate 302.  
 Eisenoxydsalze 307.  
 Eisenoxydul 295.  
 Eisenoxydulhydrat 296.  
 Eisenoxyduloxyd 297.  
 Eisenoxydulsalze 296.  
 Eisenoxyfluorid 320.  
 Eisenoxysulfid 325.  
 Eisenpentakarbonyl 363.  
 Eisenplatinchlorid 799.  
 Eisenplatinjodid 803.  
 Eisenrhodanid 380.  
 Eisenrhodanür 380.  
 Eisenrost 303.  
 Eisensäure 308.  
 Eisensäureanhydrid 308.  
 Eisensesquioxyd 300.  
 Eisensesquisulfid 323.  
 Eisensilber 388.  
 Eisensinter, weisser 353.  
 Eisenspath 363.  
 Eisensulfür 320.  
 Eisensulfürsulfid 322.  
 Eisentetranitrososulfosäure 341.  
 Eisenvitriol 327.  
 Eisenwasserstoff, fester 295.  
 — gasförmiger 295.  
 Eisenwolframsäure 676.  
 Eisenzink 388.  
 Eisenzinn 387.  
 Eisglas 149.  
 Ekaaluminium 219.  
 Electrum 750.  
 Eliasit 680.  
 Email 149.  
 Emailglasuren 189.  
 Entglasung 130.  
 Erbia 44.  
 Erbinerde 44.  
 Erbium 43.  
 Erbiumnitrat 44.  
 Erbiumoxyd 44.  
 Erbiumplatinchlorid 800.  
 Erbiumplatinchlorür 793.  
 Erbiumplatineyanür 44. 841.  
 Erbiumplatojodonitrit 813.  
 Erbiumplatonitrit 811.  
 Erbiumsulfat 44.  
 Erbiumsuperoxyd 44.  
 Erden, seltene 1.  
 Erdglasuren 188.  
 Erdkobalt 486.  
 Erdmannit 12.  
 Erdmann'sches Salz 415.  
 Erlangerblau 376.  
 Erythrin 477.  
 Erythrochrombromid 562.  
 — basisches 562.  
 Erythrochromchloridplatinchlorid 562.  
 Erythrochromchlorojodid 562.  
 Erythrochromhyposulfit, basisches 562.  
 Erythrochromnitrat 562.  
 Erythrochromsulfat 562.  
 Eudyalit 2.  
 Eusynchit 701.  
 Euxenit 2. 216. 741.  
 Faseralaun 105.  
 Fayalith 382.  
 Fayence 184.  
 Fayencethon 176.  
 Federalaun 98.  
 Federgold 783.  
 Feinen 359.  
 Feldspathe 79. 110.  
 Fensterglas 141.  
 Ferberit 632.  
 Fergusonit 2. 731. 741.  
 Ferriammoniumchromat 586.  
 Ferriantimoniat 353.  
 Ferriarseniat 352.  
 Ferriarsenate, basische 353.  
 Ferriarsenit, basisches 351.  
 Ferriborat 387.  
 Ferribromat 317.  
 Ferribromid 317.  
 Ferrichlorid 310.  
 Ferrichloridphosphorchlorid 351.  
 Ferrichromate 586.  
 Ferricyanammonium 372.  
 Ferricyanbaryum 372.  
 Ferricyanblei 372.  
 — basisches 372.  
 Ferricyancalcium 372.  
 Ferricyanid 364.  
 Ferricyanide, Additionsprodukte 373.  
 Ferricyankadmium 372.  
 Ferricyankalium 371.  
 Ferricyanmagnesium 372.  
 Ferricyanmangan 372.  
 Ferricyannatrium 372.  
 Ferricyansilber 372.  
 Ferricyanwasserstoffsäure 371.  
 Ferricyanwismuth 372.  
 Ferricyanzink 372.  
 Ferridecyanalkium 371.  
 Ferridithionat 326.  
 Ferriferrocyanid 374.  
 Ferrifluorid 319.  
 — basisches 320.  
 Ferrihypophosphit 346.  
 Ferriodate 318.  
 Ferrikaliumchromat 586.  
 Ferrikarbonat 364.  
 Ferrikobaltooxyd 486.

- Ferrimetaphosphat 350.  
 Ferrimolybdate 630.  
 Ferrinickelsulfat, saures 508.  
 Ferrinitrat 338.  
 Ferrinitrate, basische 339.  
 Ferrinitrit 338.  
 Ferriorthophosphat, tertiäres 348.  
 Ferriorthophosphate, sekundär-tertiär 349.  
 Ferriosmiumcyanür 926.  
 Ferrioxyd 300.  
 Ferriperchlorat 316.  
 Ferriperjodat 319.  
 Ferriphosphat, primäres 349.  
 — primär-sekundäres 349.  
 — sekundäres 349.  
 Ferriphosphate, basische 350.  
 Ferriphosphit 346.  
 Ferriplatinulfocyanid 843.  
 Ferripyrophosphaminat 351.  
 Ferripyrophosphat 350.  
 Ferrirhodanid 380.  
 Ferrisalze 307.  
 Ferrisilikate 382.  
 Ferrisulfarseniat, tertiäres 353.  
 Ferrisulfarsenit, tertiäres 353.  
 Ferrisulfat 332.  
 Ferrisulfate, basische 333.  
 Ferrisulfid 323.  
 Ferrisulfit 326.  
 Ferrisulfite, basische 326.  
 Ferrisulfoantimoniat 353.  
 Ferrisulfokarbonat 364.  
 Ferrite 307.  
 Ferriwolframat 676.  
 Ferroantimoniat 353.  
 Ferroantimonit 353.  
 Ferroarseniat, primäres 352.  
 — tertiäres 352.  
 Ferroarsenit 351.  
 Ferrobikarbonat 364.  
 Ferroborat 387.  
 Ferrobromat 317.  
 Ferrobromid 316.  
 Ferrochlorat 316.  
 Ferrochlorid 308.  
 Ferrochrom 587.  
 Ferrochromit 586.  
 Ferrocuprisulfat 331.  
 Ferrocyanaluminium 370.  
 Ferrocyanammonium 369.  
 Ferrocyanbaryum 369.  
 Ferrocyanblei 369.  
 Ferrocyancalcium 369.  
 Ferrocyanid 364.  
 Ferrocyankalium 367.  
 Ferrocyankupfer 369.  
 Ferrocyanmagnesium 369.  
 Ferrocyanatrium 369.  
 Ferrocyan Silber 370.  
 Ferrocyanstrontium 369.  
 Ferrocyanwasserstoffsäure 365.  
 Ferrocyanzink 369.  
 Ferrodithionat 326.  
 Ferroeisenheptanitrosulfonat 343.  
 Ferroferriarseniat 352.  
 Ferroferriochlorid 3 0.  
 Ferroferriferrocyanid 376.  
 Ferroferriorthophosphate 347.  
 Ferroferrioxyd 297.  
 Ferroferrisilikat, basisches 382.  
 Ferroferrisulfate 332.  
 saure 332.  
 Ferroferrisulfid 322.  
 Ferroferrocyanid 373.  
 Ferrofluorid 319.  
 Ferrohydrokarbonat 364.  
 Ferrohydroxyd 296.  
 Ferrohypophosphit 346.  
 Ferrohyposulfid 325.  
 Ferrojodat 318.  
 Ferrojodid 318.  
 Ferrokarbonat 363.  
 Ferromangan 357. 389.  
 Ferromanganchrom 588.  
 Ferromanganowolframat 676.  
 Ferrometasilikat 382.  
 Ferromolybdat 630.  
 Ferrownickelsulfat 510.  
 Ferronitrat 338.  
 Ferroorthophosphat, tertiäres 346.  
 Ferroorthosilikat 382.  
 basisches 382.  
 Ferriosmiumcyanür 926.  
 Ferrioxyd 295.  
 Ferriperchlorat 316.  
 Ferriperjodat 319.  
 Ferriphosphat, primäres 347.  
 — sekundäres 346.  
 Ferriphosphit 346.  
 Ferriplatincyanid 841.  
 Ferriplatincyanür 841.  
 Ferriplatinulfocyanid 843.  
 Ferriplatojodonitrit 813.  
 Ferriplatonitrit 811.  
 — basisches 811.  
 Ferripyrophosphat 350.  
 Ferripyrophosphotriaminat 351.  
 Ferripyrosulfat 337.  
 Ferrirhodanid 380.  
 Ferrosalze 296.  
 Ferrosulfarseniat, tertiäres 353.  
 Ferrosulfarsenit, tertiäres 353.  
 Ferrosulfat 327.  
 saures 330.  
 Ferrosulfid 320.  
 Ferrosulfit 326.  
 Ferrosulfoantimoniat 353.  
 Ferrosulfochromit 586.  
 Ferrosulfokarbonat 364.  
 Ferrotetrathionat 337.  
 Ferrothiosulfat 325.  
 Ferrowolframat 675.  
 Feuersteinthon 176.  
 Fibroferrit 334.  
 Fischerit 107.  
 Flammofenfrischen 359.  
 Flaschenglas 135.  
 Flavokobaltnitrat 440.

Flintglas 143.  
 Flossen, luckige, blumige 357.  
 Flowing colours 189.  
 Fluellit 96.  
 Fluocerit 12.  
 Fluoraluminium 96.  
 Fluorborsäure 68.  
 Fluormangan 257.  
 Fluortantalate 736.  
 Frischschmiede 359.  
 Frittenporzellan 182.  
 Fuskokobaltchlorid, Frémy's 429.  
 — Vortmann's 429.  
 Fuskokobaltiak, körniges, salzsaures 429.  
 Fuskokobaltnitrat, Frémy's körniges 430.  
 Fuskokobaltsulfat, Frémy's 429.  
 — Vortmann's 429.  
 Fuskokobaltverbindungen 428.

Gadolinit 2.  
 Gadolinium 48.  
 Gadoliniumoxyd 48.  
 Gahnit 88. 113.  
 Gallium 219.  
 Galliumaluminium 224.  
 Galliumammoniumalaun 223.  
 Galliumammoniumsulfat 223.  
 Galliumbromide 223.  
 Galliumchlorid 222.  
 Galliumchlorür 222.  
 Galliumhydroxyd 221.  
 Galliumjodide 223.  
 Galliumnitrat 223.  
 Galliumoxyd 221.  
 Galliumoxydul 221.  
 Galliumoxydulsulfat 223.  
 Galliumsulfat 223.  
 Gang, übergarer 356.  
 Gärbstahl 360.  
 Gargang 356.  
 Garnierit 489. 518.  
 Gelbbleierz 589.  
 Gelbeisenerz 336.  
 Gelberde 111.  
 Genthit 518.  
 Gersdorffit 489. 514.  
 Gestell 355.  
 Gibbsit 89.  
 Gicht 355.  
 Glacialin 64.  
 Glanzkobalt 478.  
 Glas 118.  
 — ätzen 147.  
 — blaues 151.  
 — böhmisches 140.  
 — braunes 151.  
 — farbiges 149.  
 — gelbes 150.  
 — grünes 150.  
 — Jenenser 146.  
 — optisches 144.  
 — rothes 152.  
 — schwarzes 151.

Glas, violettes 151.  
 Glaskopf 300.  
 Glathtränen 127.  
 Glasuren 187.  
 — farbige 190.  
 Glaukodot 486.  
 Glimmer 110.  
 Goethit 302.  
 Gold 750.  
 — blaues 783.  
 — faules 893.  
 — grünes 782.  
 — hochgelbes 782.  
 — hochrothes 783.  
 — Nürnberger 782.  
 — rothes 782.  
 Gold und Aluminium 779.  
 Goldamalgam 783.  
 Goldantimon 773.  
 Goldarsenpersulfid 773.  
 Goldarsensulfid 773.  
 Goldarsenür 773.  
 Goldblei 781.  
 Goldbromid 766.  
 Goldbromür 766.  
 Goldchlorid 762.  
 Goldchloridkobaltchlorür 766.  
 Goldchloridluteokobaltchlorid 766.  
 Goldchloridnickelchlorür 766.  
 Goldchloridxanthokobaltchlorid 766.  
 Goldchlorür 761.  
 Goldchlorürchlorid 762.  
 Goldcyanid 775.  
 Goldcyanür 774.  
 Goldchlorid 762.  
 Golddioxyd 759.  
 Golddisulfid 770.  
 Goldeisen 781.  
 Gold und Fluor 769.  
 Goldhydroxyd 760.  
 Goldhydroxydul 759.  
 Goldhyperoxyd 761.  
 Goldjodid 768.  
 Goldjodideisenjodür 769.  
 Goldjodür 768.  
 Goldkalium 778.  
 Goldkobalt 781.  
 Goldkohlenstoffsulfid 772.  
 Goldkupfer 781.  
 Goldmagnesium 780.  
 Goldmangan 781.  
 Goldmolybdäntrisulfid 770.  
 Goldmonobromid 766.  
 Goldmonochlorid 761.  
 Goldmonojodid 768.  
 Goldmonoxyd 758.  
 Goldmonoxydhydrat 759.  
 Goldnickel 781.  
 Goldoxyd 760.  
 Goldoxydammoniak 778.  
 Goldoxydbaryt 779.  
 Goldoxydkali 778.  
 Goldoxydmagnesia 779.  
 Goldoxydul 758.

Goldoxydulammoniak 778.  
 Goldoxydulammoniakoxyd, schweflig-saures 771.  
 Goldoxydulhydrat 759.  
 Goldoxyduloxyd 759.  
 Goldphosphid 773.  
 Goldphosphorbromid 767.  
 Goldphosphorbromür 767.  
 Goldphosphorchlorid 764.  
 Goldphosphorchlorobromür 767.  
 Goldpurpur 776.  
 Goldrubin 152.  
**Goldsäure** 761.  
 Goldscheidung 753.  
 Goldschwefelperschlorid 764.  
 Goldsilber 782.  
 Goldsilbercadmium 783.  
 Goldsilbereisen 783.  
 Gold-Silber-Kupfer 782.  
 Goldsilberkupfercadmium 783.  
 Goldsilberrhodanür 776.  
 Goldstickstoff 772.  
 Goldsulfür 769.  
 Goldtribromid 766.  
 Goldtrichlorid 762.  
 Goldtrijodid 768.  
 Goldtrioxyd 760.  
 Goldtrisulfid 770.  
 Goldtrisulfidmolybdäntetrasulfid 770.  
 Goldwolframtrisulfid 770.  
 Goldzink 780.  
 Goldzinn 780.  
 Gros'sche Base 824.  
 Guignet's Grün 528.  
 Gummit 680.  
 Gusseisen 356.  
 — *gargängiges* 357.  
 Guss mit Schwefel 753.  
 Guss mit Schwefelantimon 753.  
 Gussstahl 360.

**Halbkrystall** 143.  
 Halbschwefelnickel 505.  
**Halotrichit** 331.  
**Hamartit** 12.  
**Hämatinon** 153.  
 Hamburgerblau 376.  
 Hartglas 146.  
 Hartporzellan 180.  
 Hattchett's Braun 369.  
**Hauerit** 231.  
**Hausmannit** 231. 239.  
**Hauyn** 110. 194.  
**Hayesin** 55.  
 Heissgussporzellan 148.  
 Heptarutheniumsäureanhydrid 852.  
 Hercynit 295.  
**Herd** 355.  
**Herdfrischen** 359.  
**Hexaminkobaltsulfid** 417.  
**Hexaminkobaltverbindungen** 454.  
**Hexamolybdänüberjodsäure** 607.  
**Hisingerit** 382.

**Hjelmit** 2.  
**Hohlglas** 135.  
**Hohmannit** 334.  
**Hohofen** 355.  
**Holmium** 43.  
**Hübnerit** 632.  
 Hydratoplatinamminsulfat 824.  
 Hydroboracit 55.  
 Hydroborocalcit 55.  
 Hydrargillit 89.  
 Hydroxylobromoplatinindiamminnitrat 828.  
 Hydroxylobromoplatinmonodiamminnitrat 831.  
 Hydroxylochloroplatinindiamminbromid 825.  
 Hydroxylochloroplatinindiamminchlorid 825.  
 Hydroxylochloroplatinindiamminchromat 829.  
 Hydroxylochloroplatinindiamminkarbonat 829.  
 Hydroxylochloroplatinindiamminnitrat 827.  
 Hydroxylochloroplatinindiamminsulfat 826.  
 Hydroxylochloroplatinsemidiamminnitrit 830.  
 Hydroxyloplatinindiamminchlorid 832.  
 Hydroxyloplatinindiamminhydroxyd 831.  
 Hydroxyloplatinindiamminnitrat 832.  
 Hydroxyloplatinindiamminphosphat 832.  
 Hydroxyloplatinindiamminsulfat 832.  
 Hydroxyloplatinosindiamminhydroxyd 831.  
 Hydroxylonitratoplatinindiamminnitrat 827.  
 Hydroxylonitratoplatinindiamminpyrophosphat 829.  
 Hydroxyloplatinamminhydroxyd 822.  
 Hydroxyloplatinamminnitrat 823.  
 Hydroxyloplatinindiamminhydroxyd 824.  
 Hydroxyloplatinindiamminnitrat 827.  
 Hydroxyloplatinindiamminsulfat 826.  
 Hydroxyloplatinindiamminsulfatosulfat 826.  
 Hydroxyloplatinmonodiamminnitrat 831.  
 Hydroxyloplatinsemidiamminnitrat 830.  
 Hydroxyloplatinsemidiamminsulfat 830.  
 Hydroxylosulfatoplatinindiamminchromat 829.  
 Hydroxylosulfatoplatinindiammindichromat 829.  
 Hydroxylosulfatoplatinindiamminnitrat 828.  
 Hypermolybdänsäure 600.  
 Hyperwolframsäure 642.  
 Hypophosphorosowolframat 654.  
 Hypovanadate 705.

**Ilmenium** 740.  
**Ilsemannit** 589. 596.  
**Indium** 225.  
**Indiumacetat** 229.  
**Indiumammoniumsulfat** 229.  
**Indiumammoniumalaun** 229.  
**Indiumbromid** 228.  
**Indiumdichlorid** 228.

- Indium-Galliumlegierungen 229.  
 Indiumhydroxyd 227.  
 Indiumjodid 228.  
 Indiumkaliumsulfat 229.  
 Indiumkarbonat 229.  
 Indiummonochlorid 228.  
 Indiumnitrat 229.  
 Indiumoxyd 227.  
 Indiumoxydhydrat 227.  
 Indiumoxydul 227.  
 Indiumoxyduloxyd 227.  
 Indiumphosphat 229.  
 Indiumplatinchlorid 800.  
 Indiumplatonitrit, basisches 811.  
 Indiumsulfat 229.  
 Indiumsulfhydrat 28.  
 Indiumsulfid 228.  
 Indiumsulfid 229.  
 Indiumtrichlorid 228.  
 Iridibromid 905.  
 Iridichlorid 903.  
 Iridioxyd 901.  
 Iridium 894.  
 Iridiumamalgam 914.  
 Iridiumaquopentamminbromid 911.  
 Iridiumaquopentamminchlorid 911.  
 Iridiumaquopentamminnitrat 911.  
 Iridiumblei 914.  
 Iridiumbleioxyd 913.  
 Iridiumbromid 905.  
 Iridiumchlorid 903.  
 Iridiumchloridammoniak 909.  
 Iridiumchlorür 902.  
 Iridiumchlorürammoniak 909.  
 Iridiumdiamminchlorid 909.  
 Iridiumdiamminhydroxyd 909.  
 Iridiumdiamminsulfat 909.  
 Iridiumdiammoniumchlorid 909.  
 Iridiumdiammoniumchloronitrat 909.  
 Iridiumdiammoniumchlorosulfat 909.  
 Iridiumdiammoniumhydroxyd 909.  
 Iridiumdichlorid 902.  
 Iridium und Eisen 913.  
 Iridiumgold 914.  
 Iridiumhydroxydammoniak 909.  
 Iridiumhydroxyduldiammoniak 909.  
 Iridiumhydroxydultetraammoniak 909.  
 Iridiumjodid 906.  
 Iridiumkupfer 914.  
 Iridiumlegierungen 913.  
 Iridiumoxychlorid 904.  
 Iridiumoxyd 901.  
 Iridiumoxydcalcium 913.  
 Iridiumoxydul 901.  
 Iridiumoxydulkalium 912.  
 Iridumpentamminbromonitrit 910.  
 Iridumpentamminbromosulfat 910.  
 Iridumpentamminchlorobromid 910.  
 Iridumpentamminchlorojodid 910.  
 Iridumpentamminchloronitrat 910.  
 Iridumpentamminchloronitrit 910.  
 Iridumpentamminchloroplatinat 910.  
 Iridumpentamminchlorosulfat 910.  
 Iridumpentamminhydroxyd 910.  
 Iridumpentamminkarbonat 911.  
 Iridumpentamminsulfat 910.  
 Iridumpentammintribromid 910.  
 Iridumpentammintrichlorid 910.  
 Iridumpentammintrininitrat 910.  
 Iridumphosphorbromid 911.  
 Iridumphosphorchloridarsenchlorid 912.  
 Iridumphosphorchlorid 911.  
 Iridiumruthenium 914.  
 Iridiumschwamm 898.  
 Iridiumsesquibromid 904.  
 Iridiumsesquichlorid 902.  
 — mit Kobaltchloridammoniak 903.  
 Iridiumsesquichloridammoniak 909.  
 Iridiumsesquichloridhydrat 902.  
 Iridiumsesquichloridiridiumsesquisulfidkaliumsulfid 907.  
 Iridiumsesquichloridnatriumiridiumsesquininitrit 908.  
 Iridiumsesquicyanid 912.  
 Iridiumsesquihydroxyd 901.  
 Iridiumsesquihydroxydammoniak 910.  
 Iridiumsesquijodid 906.  
 Iridiumsesquioxid 901.  
 Iridiumsesquioxidcalcium 913.  
 Iridiumsesquioxidkalium 913.  
 Iridiumsesquioxidsilbernitrit 908.  
 Iridiumsesquisulfid 906.  
 Iridiumsesquisulfid 907.  
 — basisches 907.  
 Iridiumsesquisulfidiridiumsesquichloridchloralkalium 907.  
 Iridiumsilber 914.  
 Iridiumsulfat 908.  
 Iridiumsulfid 907.  
 Iridiumsulfür 906.  
 Iridiumtetrachlorid 903.  
 Iridiumtetrahydroxyd 901.  
 Iridiumtetramminchlorid 909.  
 Iridiumtetramminchloronitrat 909.  
 Iridiumtetramminchlorosulfat 909.  
 Iridiumtetrammindichlorid 909.  
 Iridiumtetrammindihydroxyd 909.  
 Iridiumtetramminhydroxyd 909.  
 Iridiumtetramminsulfat 909.  
 Iridiumzink 913.  
 Iridiumzinn 913.  
 Iridochlorid 902.  
 Iridodiammoniumchlorid 909.  
 Iridodiammoniumhydroxyd 909.  
 Iridodiammoniumsulfat 909.  
 Iridonitrit 908.  
 Iridonitroxylsäure 908.  
 Iridooxyd 901.  
 Iridosammoniumchlorid 909.  
 Iridosammoniumhydroxyd 909.  
 Iridosammoniumsulfat 909.  
 Iridosulfat 908.  
 Iridosulfid 907.  
 Iridosulfidchloralkalium 907.  
 Iridsalmiak 904.  
 Irisglas 155.  
 Iron stone 183.



Jarosit 336.  
 Jaspiglas 155.  
 Jaspigut 183.  
 Jetglas 151.  
 Johannit 680.  
 Jodochromtetraminiodid 557.  
 Jododiplatosindiamminiodid 831.  
 Jododiplatindiamminnitrat 832.  
 Jodonitritoplatindiamminnitrat 828.  
 Jodoplatinaminiodid 823.  
 Jodoplatindiamminiodid 826.  
 Jodoplatindiamminnitrat 828.  
 Jodoplatindiamminsulfat 827.  
 Jodoplatinsemidiamminiodid 830.  
 Jodoplatinsemidiamminsulphat 830.  
 Jodopurpureochromchlorid 560.  
 Jodpurpureorhodiumsalze 569.  
 Joujougold 782.

Kadmiumferrisulfid 324.  
 Kadmiumnickelchlorür 503.  
 Kadmiumsulfid-Eisendisulfid 325.  
 Kainosit 2.  
 Kalialaun 101.  
 Kalifeldspath 110.  
 Kaliglimmer 110.  
 Kaliumaluminat 111.  
 Kaliumaluminiumbromid 95.  
 Kaliumaluminiumchlorid 94.  
 Kaliumaluminiumfluorid 97.  
 Kaliumaluminiumjodid 96.  
 Kaliumaluminiumkarbonat 108.  
 Kaliumaluminiummolybdat 629.  
 Kaliumaluminiumsulfat 101.  
 Kaliumamido bromat 575.  
 Kaliumammoniumplatrosulfidkaliumchlorid 807.  
 Kaliumammoniumvanadat 724.  
 Kaliumantimonwolframat 656.  
 Kaliumauribromid 767.  
 Kaliumauribromocyanid 775.  
 Kaliumaurichlorid 764.  
 Kaliumaurichlorocyanid 775.  
 Kaliumauricyanid 775.  
 Kaliumaurijodocyanid 775.  
 Kaliumaurisulfocyanid 775.  
 Kaliumaurochlorid 761.  
 Kaliumaurocyanid 774.  
 Kaliumaurosulfid 769.  
 Kaliumaurosulfocyanid 775.  
 Kaliumbaryumnickelnitrit 511.  
 Kaliumbikarbonatkobaltokarbonat 479.  
 Kaliumborfluorid 71.  
 Kaliumbromochromat 574.  
 Kaliumcalciumnitrit 51.  
 Kaliumchlorochromat 574.  
 Kaliumchromalaun 549.  
 Kaliumchromaminat 575.  
 Kaliumchromarseniat 567.  
 Kaliumchromat 572.  
 Kaliumchromatquecksilberchlorid 585.  
 Kaliumchromatquecksilbercyanid 585.  
 Kaliumchromatsulfat 575.

Kaliumchromojodat 574.  
 Kaliumchromsulfat, Recoura's 550.  
 Kaliumcuprinickelsulfat 510.  
 Kaliumdichromat 570.  
 Kaliumdichromatquecksilberchlorid 585.  
 Kaliumdidymeisencyanür 41.  
 Kaliumdimolybdat 619.  
 Kaliumdisulfomolybdat 620.  
 Kaliumdiuranat 697.  
 Kaliumdivanadat 720.  
 Kaliumeisenaun 335.  
 Kaliumeisencyanid 371.  
 Kaliumeisencyanür 367.  
 Kaliumeisenseptanitrososulfonat 343.  
 Kaliumeisenkupfersulfid 322.  
 Kaliumeisenetetranitrososulfonat 343.  
 Kaliumeisenwolframat 676.  
 Kaliumferrat 383.  
 Kaliumferrichlorid 314.  
 Kaliumferrifluorid 319.  
 Kaliumferrimetasilikat 382.  
 Kaliumferrisulfat 335.  
 Kaliumferrisulfid 323.  
 Kaliumferrit 382.  
 Kaliumferrochlorid 309.  
 Kaliumferroferrocyanid 373.  
 Kaliumferrofluorid 319.  
 Kaliumferronickelsulfat 510.  
 Kaliumferrosulfat 330.  
 Kaliumferrosulfid 322.  
 Kaliumfluorborat 71.  
 Kaliumfluorochromat 574.  
 Kaliumgoldebromid 767.  
 Kaliumgoldchlorid 764.  
 Kaliumgoldchlorit 761.  
 Kaliumgoldjod 768.  
 Kaliumheptaruthenat 858.  
 Kaliumhexaniobat 748.  
 Kaliumhexatantalat 737.  
 Kaliumhydratsulfid 228.  
 Kaliumiridat 913.  
 Kaliumiridiumbromid 905.  
 Kaliumiridiumchlorid 903.  
 Kaliumiridiumchlorosulfid 907.  
 Kaliumiridiumcyanür 912.  
 Kaliumiridiumjodid 906.  
 Kaliumiridiumosmiumchlorid 904.  
 Kaliumiridiumoxydul 912.  
 Kaliumiridiumplatinchlorid 904.  
 Kaliumiridiumsesquibromid 904.  
 Kaliumiridiumsesquichlorid 902.  
 Kaliumiridiumsesquicyanid 912.  
 Kaliumiridiumsesquijodid 906.  
 Kaliumiridiumsesquinitrit 908.  
 Kaliumiridiumsesquinitritkaliumiridiumsesquichlorid 908.  
 Kaliumiridiumsesquisulfid 907.  
 Kaliumiridiumsesquisulfidiridiumsesquichloridchloralkalium 907.  
 Kaliumiridosulfid 907.  
 Kaliumjodochromat 574.  
 Kaliumkobaltsulfid 408.  
 Kaliumkobaltit 401.  
 Kaliumkobaltokarbonat 479.

- Kaliumkobaltonickelsulfat 510.  
 Kaliumkobaltoorthophosphate 476.  
 Kaliumkobaltosilikat 483.  
 Kaliumkobaltosulfat 411.  
 Kaliumkobaltosulfid 408.  
 Kaliumlithiumwolframbronze 666.  
 Kaliummagnesiummolybdat 627.  
 Kaliummagnesiumnickelsulfat 509.  
 Kaliummagnesiumplatincyannür 839.  
 Kaliummagnesiumwolframat 670.  
 Kaliummanganalaun 267.  
 Kaliummanganat 278.  
 Kaliummanganatpermanganat 280.  
 Kaliummanganicyanid 275.  
 Kaliummanganite 277.  
 Kaliummanganocyanide 275.  
 Kaliummanganferrosulfat 331.  
 Kaliummanganomanganite 277.  
 Kaliummanganonickelsulfat 510.  
 Kaliummanganorthovanadinat 728.  
 Kaliummetaborat 71.  
 Kaliummetatantalat 738.  
 Kaliummetavanadat 720.  
 Kaliummetawolframat 659.  
 Kaliummolybdänfluorid 609. 610.  
 Kaliummolybdat, normales 619.  
 Kaliummonosulfowolframat 661.  
 Kaliumnatriumammoniumwolframate 668.  
 Kaliumnatriumbromat 576.  
 Kaliumnatriumparawolframate 665.  
 Kaliumnatriumplatincyannür 837.  
 Kaliumnatriumwolframat, normales 665.  
 Kaliumnatriumwolframbronzen 663.  
 Kaliumnickelcyanür 517.  
 Kaliumnickelkarbonat 517.  
 Kaliumnickelnitrit 510.  
 Kaliumnickelorthovanadat 729.  
 Kaliumnickelsulfat 508.  
 Kaliumniobat 748.  
 Kaliumnioboxyfluorid 747.  
 Kaliumorthovanadat 720.  
 Kaliumosmanüberosmat 924.  
 Kaliumosmat 926.  
 Kaliumosmit, saures 926.  
 Kaliumosmiumcyanür 925.  
 Kaliumosmiumsulfid 922.  
 Kaliumosmiumtetrachlorid 921.  
 Kaliumosmiumtrichlorid 920.  
 Kaliumoxydeisenoxyd 382.  
 Kalumpalladiumchlorid 883.  
 Kalumpalladiumchlorür 881.  
 Kalumpalladiumcyanür 891.  
 Kalumpalladiumjodür 884.  
 Kalumpalladiumnitrit 886.  
 Kalumpalladiumsulfopalladat 884.  
 Kalumparawolframat, gewässertes 660.  
 Kaliumpermanganat 279.  
 Kaliumpermolybdat 620.  
 Kaliumpersulfomolybdat, primäres 621.  
 Kaliumperuranat 697.  
 Kaliumphosphormolybdat 614.  
 Kaliumphosphovanadat 718.  
 Kaliumphosphovanadicovanadat 718.  
 Kaliumplatinbromid 801.  
 Kaliumplatinbromür 800.  
 Kaliumplatinchlorid 798.  
 Kaliumplatinchlorür 792.  
 Kaliumplatincyannür 835.  
 Kaliumplatincyannürbromid 836.  
 Kaliumplatincyannürchlorid 835.  
 Kaliumplatincyannürchlorwasserstoff 836.  
 Kaliumplatincyannürcyanid 836.  
 Kaliumplatincyannürjodid 836.  
 Kaliumplatinjodid 803.  
 Kaliumplatinsemmiamminchlorid 822.  
 Kaliumplatinsulfid 808.  
 Kaliumplatinsulfocyanid 842.  
 Kaliumplatinsulfocyanür 841.  
 Kaliumplatinsulfoplatinat 805.  
 Kaliumplatinsulfostannat 805.  
 Kaliumplatinsulfür 804.  
 Kaliumplatojodonitrit 812.  
 Kaliumplatonitrit 809.  
 Kaliumplatonitritbromid 809.  
 Kaliumplatonitritchlorid 809.  
 Kaliumplatosemiamminchlorid 815.  
 Kaliumplatosulfid 805.  
 Kaliumplatosulfitchlorammonium 807.  
 Kaliumpyrochromat 570.  
 Kaliumpyrodisulfomolybdat 620.  
 Kaliumpyrooxyhexasulfovanadat 716.  
 Kaliumpyrovanadat 720.  
 Kaliumrhodiumchloride 865.  
 Kaliumrhodiumcyanid 872.  
 Kaliumrhodiumnitrit 868.  
 Kaliumrhodiumsulfat 867.  
 Kaliumrhodiumsulfid 867.  
 Kaliumrhodiumsulfid 867.  
 Kaliumruthenat 858.  
 Kaliumrutheniumchlorid 854.  
 Kaliumrutheniumcyanür 858.  
 Kaliumrutheniumnitrit 856.  
 Kaliumrutheniumsulfocyanid 854.  
 Kaliumrutheniumsulfid 856.  
 Kaliumscandiumsulfat 217.  
 Kaliumsesquivanadat 721.  
 Kaliumstrontiumnickelnitrit 511.  
 Kaliumsulfodimolybdat 620.  
 Kaliumsulfomolybdat, basisches 620.  
 Kaliumsulfomolybdatkaliumnitrat 620.  
 Kaliumsulfomolybdat, normales 620.  
 Kaliumsulfowolframat 660.  
 Kaliumtantalfuorid 736.  
 Kaliumterbiamsulfat 47.  
 Kaliumtetrachromat 570.  
 Kaliumtetrarmolybdat, primäres 619.  
 Kaliumtrichromat 570.  
 Kaliumtrimolybdat 619.  
 Kaliumsulfodimolybdat, primäres 620.  
 Kaliumtrisulfowolframat 661.  
 Kaliumtrivanadat 721.  
 Kaliumultramarin 199.  
 Kaliumuranat 697.  
 Kaliumuranylpyrophosphat 696.  
 Kaliumvanadat 720.  
 Kaliumvanadindioxyfluorid 713.  
 Kaliumvanadindioxydifluorid 714.

- Kaliumvanadinoxyltrifluorid 715.  
 Kaliumvanadinsesquifluorid 713.  
 Kaliumwolframat, normales 660.  
 Kaliumwolframbronze 659.  
 Kaliumwolframeisencyanid 656.  
 Kaliumwolframjodat 646.  
 Kaliumzinknickelsulfat 509.  
 Kalk, hydraulischer 158.  
 Kalkfeldspath 110.  
 Kalkmörtel 156.  
 Kalkuranglimmer 680.  
 Kallait 107.  
 Kaltbrüchiges Eisen 360.  
 Kanarienglas 681.  
 Kaolin 111. 175.  
 Kapselthon 176.  
 Kararfveit 12.  
 Karatirung, rothe 781.  
 — weisse 782.  
 Karbonatnitratoplatindiamminkarbonat 829.  
 Keilhaut 2.  
 Kernschacht 355.  
 Kieselfluoraluminium 111.  
 Kieselmangan 276.  
 Kieselwolframsäure 656.  
 Klinker 85.  
 Klinoklase 110.  
 Knallgold 778.  
 Kobalt 390.  
 Kobaltamalgam 487.  
 Kobaltaminchromate 587.  
 Kobaltantimon 486.  
 Kobaltauricyanid 775.  
 Kobaltaurocyanid 774.  
 Kobaltblüthe 477.  
 Kobaltbromür 405.  
 Kobaltbromürammoniak 405.  
 Kobaltchlorat 404.  
 Kobaltchloridammoniak mit Iridium-  
 chlorid 904.  
 Kobaltchlorür 401.  
 Kobaltchlorürammoniak 404.  
 Kobaltcyanürcyanid 482.  
 Kobaltdiamine 414.  
 Kobaltdioxyd 400.  
 Kobalteisen 487.  
 Kobaltfluorür 406.  
 Kobaltglanz 478.  
 Kobalthydroxyde 399.  
 Kobalthydroxydul 396.  
 Kobalthydroxyd 399.  
 Kobaltiake 412.  
 Kobaltiamine 412.  
 Kobaltiammoniumalaun 412.  
 Kobaltcyanammonium 481.  
 Kobaltcyanalciumammonium 482.  
 Kobaltcyanalcium 481.  
 Kobaltcyanbaryum 482.  
 Kobaltcyanblei 482.  
 Kobaltcyanid 480.  
 Kobaltcyankalium 481.  
 Kobaltcyankupfer 482.  
 Kobaltcyannatrium 481.  
 Kobaltcyanammonium 481.  
 Kobaltcyan Silber 482.  
 Kobaltcyanstrontium 482.  
 Kobaltcyanstrontiumammonium 482.  
 Kobaltcyanstrontiumkalium 482.  
 Kobaltcyanwasserstoff 480.  
 Kobaltige Säure 400.  
 Kobaltkaliumalaun 412.  
 Kobaltkaliumbleinitrit 474.  
 Kobaltkaliumnitrit 473.  
 Kobaltinatriumnitrit 474.  
 Kobaltnitrit 472.  
 Kobaltoxyd 399.  
 Kobaltisalze 400.  
 Kobaltischwefelige Säure 409.  
 Kobaltisulfat 411.  
 Kobaltisulfid 407.  
 Kobaltit 478.  
 Kobaltjodür 405.  
 Kobaltjodürammoniak 406.  
 Kobaltkies 477.  
 Kobaltkupfer 486.  
 Kobaltlegirungen 487.  
 Kobaltmagnesium 486.  
 Kobaltmetawolframate 676.  
 Kobaltmolybdänfluorid 610.  
 Kobaltnickelkies 489.  
 Kobaltoaluminat 485.  
 Kobaltoantimonit 478.  
 Kobaltoarseniat 477.  
 Kobaltoarseniat, basisches 478.  
 saures 478.  
 Kobaltoarsenit 477.  
 Kobaltborat 485.  
 Kobaltobromat 405.  
 Kobaltobromid 405.  
 Kobaltocalciumhypophosphit 475.  
 Kobaltochlorid 401.  
 Kobaltochloridammoniak 404.  
 Kobaltochlorid, basisches 404.  
 Kobaltochlorochromat 587.  
 Kobaltochromat 587.  
 Kobaltochromit 587.  
 Kobaltocyanbaryum 480.  
 Kobaltocyanblei 480.  
 Kobaltocyancadmium 480.  
 Kobaltocyanid 480.  
 Kobaltocyankalium 480.  
 Kobaltocyanmangan 480.  
 Kobaltocyannatrium 480.  
 Kobaltocyanquecksilber 480.  
 Kobaltocyanwasserstoffsäure 47. 480.  
 Kobaltocyanzink 480.  
 Kobaltodimetaphosphat 477.  
 Kobaltodithionat 410.  
 Kobaltodithionatammoniakverbindung 410.  
 Kobaltoterricyanid 483.  
 Kobaltoterricyanid 483.  
 Kobaltfluorid 406.  
 — basisches 406.  
 Kobaltohexametaphosphat 477.  
 Kobaltohydroxyd 396.  
 Kobaltohypophosphit 475.

- Kobaltohyposulfit 408.  
 Kobaltojodat 406.  
 Kobaltojodid 405.  
 Kobaltokaliumbaryumnitrit 473.  
 Kobaltokaliumcalciumnitrit 473.  
 Kobaltokalium-Kobaltoeyanid 480.  
 Kobaltokaliumnitrit 472.  
 Kobaltokaliumstrontiumnitrit 473.  
 Kobaltokarbonate 479.  
 Kobaltokobalticyanid 482.  
 Kobaltokobaltinitrit 472.  
 Kobaltomagnesiumsulfat 411.  
 Kobaltomanganit 486.  
 Kobaltometantimoniat 478.  
 Kobaltometapyrophosphat 477.  
 Kobaltomolybdate 630.  
 Kobaltomonometaphosphat 477.  
 Kobaltonitrate 474.  
 Kobaltonitratammoniak 474.  
 Kobaltonitrit 472.  
 Kobaltoorthophosphat, **neutrales** 475.  
 — **primäres** 476.  
 — **sekundäres** 476.  
 Kobaltoorthosilikat 483.  
 Kobaltooxysulfid 408.  
 Kobaltoperjodat 406.  
 Kobaltophosphit 46. 475.  
 Kobaltopyrophosphat 476.  
 Kobaltorhodanid 483.  
 Kobaltosalze 396.  
 Kobaltostannat 484.  
 Kobaltosulfantimoniat 478.  
 Kobaltosulfat 410.  
 — **basisches** 410.  
 Kobaltosulfid 407.  
 Kobaltosulfit 408.  
 Kobaltosulfochromit 587.  
 Kobaltothiosulfat 408.  
 Kobaltoxychloridammoniak 471.  
 Kobaltoxyd 399.  
 Kobaltoxydammoniak, **salpetrigsaures**,  
 mit Iridiumsquininitrit 908.  
 Kobaltoxydhydrate 399.  
 Kobaltoxydsalze 400.  
 Kobaltoxydul 395.  
 Kobaltoxydulmagnesia 484.  
 Kobaltoxydulhydrat 396.  
 Kobaltoxydul, **hydratisches** 396.  
 Kobaltoxyduloxyde 398.  
 Kobaltoxydulsalze 396.  
 Kobaltozinkorthophosphat 476.  
 Kobaltozinkoxyd 485.  
 Kobaltozinksulfat 411.  
 Kobaltphosphide 475.  
 Kobaltplatinchlorid 799.  
 Kobaltplatinchlorür 794.  
 Kobaltplatincyannür 841.  
 Kobaltplatincyannürbromid 841.  
 Kobaltplatinjodid 803.  
 Kobaltplatojodonitrit 813.  
 Kobaltplatonitrit 811.  
 Kobaltsesquisulfid 407.  
 Kobaltspeise 391.  
 Kobaltsulfid, **dreiviertel** 406.  
 Kobaltsulfid, **hydratisches** 408.  
 Kobaltsulfür 407.  
 Kobalttetramine 418.  
 Kobalttriamine 415.  
 Kobaltultramarin 485.  
 Kobaltvanadat 729.  
 Kobaltvanadinsesquifluorid 713.  
 Kobaltvitriol 410.  
 Kobalt und Wismuth 478.  
 Kobaltwolframate 676.  
 Kobaltzink 486.  
 Kobaltzinn 486.  
 Kochelit 2.  
 Kohlenoxydeisen 362.  
 Kohlensack 355.  
 Kohlenstoffeisen 353.  
 Kohlenstoffiridium 912.  
 Kohlenstoffkobalt 479.  
 Kohlenstoffmangan 274.  
 Konarit 518.  
 Konservsalz 64.  
 Konverter 360.  
 Korund 78. 88.  
 Krokoit 523.  
 Kronengold 782.  
 Kronglas 140. 144.  
 Kryolith 78.  
 Kryolithglas 148.  
 Krystallglas 140.  
 — **englisches** 143.  
 Kupferaluminiumsulfat 105.  
 Kupferborate 77.  
 Kupferborfluorid 77.  
 Kupferchromate 583.  
 Kupferdichromat 583.  
 Kupferdiuranat 699.  
 Kupferiridiumsesquicyanid 912.  
 Kupferkaliumchromat 583.  
 Kupfermangan 285.  
 Kupferpermanganat 284.  
 Kupfermolybdänfluorid 609. 610.  
 Kupfernickel 489. 513.  
 Kupferoxydmanganoxyd 284.  
 Kupferplatinbromid 802.  
 Kupferplatinchlorid 799.  
 Kupferplatinchlorür 793.  
 Kupferplatincyannür 840.  
 Kupferplatonitrit 810.  
 Kupferplatinsulfoeyanid 842.  
 Kupferplatonitrit, **basisches** 811.  
 Kupferpyrovanadat 728.  
 Kupferrubin 153.  
 Kupfersulfochromit 584.  
 Kupferuranit 680.  
 Kupferwasser 327.  
 Kyschtionit 12.  
 Labradorit 110.  
 Lagunit 387.  
 Lanthan 27. 29.  
 Lanthanarsenat 83.  
 Lanthanarsenit 33.  
 Lanthanborat 34.

- Lanthanbromat 31.  
 Lanthanbromid 31.  
 Lanthanchlorid 30.  
 Lanthanchromat 34.  
 Lanthancyanid 34.  
 Lanthanfluorid 31.  
 Lanthanhydroxyd 30.  
 Lanthanhypochlorit 31.  
 Lanthanhyperoxyd 30.  
 Lanthanhyposulfat 32.  
 Lanthanit 12.  
 Lanthanjodat 31.  
 Lanthankarbonat 34.  
 Lanthanluteokobaltsulfat 34.  
 Lanthanmanganat 34.  
 Lanthanmetall 29.  
 Lanthanmetaphosphat 33.  
 Lanthanmetaphosphat, anhydrosaures 33.  
 Lanthanmolybdat 34.  
 Lanthannitrat 32.  
 Lanthanorthophosphat 33.  
 Lanthanoxyd 30.  
 Lanthanperchlorat 31.  
 Lanthanperjodat 31.  
 Lanthanpermanganat 34.  
 Lanthanphosphit 33.  
 Lanthanplatinchlorid 799.  
 Lanthanplatinchlorür 793.  
 Lanthanplatincyannür 840.  
 Lanthanplatinonitrit 34.  
 Lanthanplatojodonitrit 34. 813.  
 Lanthanplatonitrit 811.  
 Lanthanpyrophosphat 33.  
 Lanthanrhodanid 34.  
 Lanthansulfat 32.  
 Lanthansulfid 31.  
 Lanthansulfit 32.  
 Lanthanwasserstoff 29.  
 Lanthanwolframmat 34.  
 Lanthanzinkjodid 31.  
 Larderellit 55.  
 Lasurstein 194.  
 Laurit 848. 855.  
 Lehm 111.  
 Lepidolith 110.  
 Leucit 110.  
 Leukopyrit 351.  
 Liebigit 680.  
 Limnit 407.  
 Limnit 304.  
 Limonit 303.  
 Lithionglimmer 110.  
 Lithiumaluminiumorthophosphat 107.  
 Lithiumborat 74.  
 Lithiumborfluorid 74.  
 Lithiumchromat 576.  
 Lithiumchromojodat 576.  
 Lithiumdichromat 576.  
 Lithiumdivanadat 723.  
 Lithiumkaliumplatincyannür 837.  
 Lithiummetavanadat 723.  
 Lithiummetawolframmat 666.  
 Lithiummolybdat 623.  
 Lithiumparawolframmat 666.  
 Lithiumpermanganat 281.  
 Lithiumplatinchlorid 798.  
 Lithiumplatinchlorür 792.  
 Lithiumplatojodonitrit 812.  
 Lithiumplatonitrit 810.  
 Lithiumvanadat 723.  
 Lithiumultramarin 199.  
 Lithiumuranat 698.  
 Lithiumwolframbronze 665.  
 Lithiumwolframmat, normales 666.  
 Löllingit 351.  
 Luftmörtel 156.  
 Luppenfrischerei 359.  
 Lüster 189.  
 Lüsterglas 155.  
 Luteochrombromid 565.  
 Luteochrombromidplatinchlorid 565.  
 Luteochromchlorid 564.  
 Luteochromchloridplatinchlorid 565.  
 Luteochromchloridquecksilberchlorid 564.  
 Luteochromjodid 565.  
 Luteochromjodidsulfat 565.  
 Luteochromnatriumpyrophosphat 565.  
 Luteochromnitrat 565.  
 Luteochromnitratchloridplatinchlorid 565.  
 Luteochromphosphat 565.  
 Luteochromsulfat 565.  
 Luteochromsulfatchloridplatinchlorid 565.  
 Luteochromcyanidchromcyanid 565.  
 Luteochromcyanideisencyanid 565.  
 Luteochromcyanidkobaltcyanid 565.  
 Luteokobaltbromid 458.  
 Luteokobaltbromidpermanganat 465.  
 Luteokobaltbromidsulfat 460.  
 Luteokobaltcerocerisulfat 460.  
 Luteokobaltcerosulfat 460.  
 Luteokobaltchlorid 455.  
 Luteokobaltchloridchromat 465.  
 Luteokobaltchloridiridiumchlorid 904.  
 Luteokobaltchloridiridiumsesequichlorid 903.  
 Luteokobaltchloridjodat 459.  
 Luteokobaltchloridpalladiumchlorür 882.  
 Luteokobaltchloridpermanganat 465.  
 Luteokobaltchloridsulfat 460.  
 Luteokobaltchloridsulfit 459.  
 Luteokobaltchromat 465.  
 Luteokobaltchromatplatinchlorid 465.  
 Luteokobaltchromicyanid 465.  
 Luteokobaltdichromat 465.  
 Luteokobaltferriicyanid 465.  
 Luteokobaltgoldchlorid 457.  
 Luteokobalthydroxyd 455.  
 Luteokobaltjodid 458.  
 Luteokobaltjodidsulfat 461.  
 Luteokobaltkarbonat 464.  
 Luteokobaltkobalticyanid 465.  
 Luteokobaltkobaltidithionat 461.  
 Luteokobaltkobaltsulfid 461.  
 Luteokobaltlanthansulfat 460.  
 Luteokobaltmetaphosphat 464.  
 Luteokobaltnatriumpyrophosphate 464.  
 Luteokobaltnitrat 461.  
 — saures 44. 462.

- Luteokobaltnitratplatinchlorid 462.  
 Luteokobaltnitrat-sulfat 463.  
 Luteokobaltnitritiridiumsquininitrit 908.  
 Luteokobaltnitritkobaltnitrit 417. 463.  
 Luteokobaltorthophosphate 463.  
 Luteokobaltoxalat 464.  
 Luteokobaltoxalatgoldchlorid 465.  
 Luteokobaltoxalatplatinchlorid 465.  
 Luteokobaltpermanganat 465.  
 Luteokobaltplatinbromid 458.  
 Luteokobaltplatinchlorid 457.  
 Luteokobaltpyrophosphate 463.  
 Luteokobaltquecksilberchlorid 457.  
 Luteokobaltsulfat 459.  
 Luteokobaltsulfatbromidgoldbromid 460.  
 Luteokobaltsulfatchloridgoldchlorid 460.  
 Luteokobaltsulfatchloridplatinchlorid 460.  
 Luteokobaltsulfatchloridquecksilberchlorid 460.  
 Luteokobaltthalliumsulfat 460.  
 Luteokobaltverbindungen 454.  
 Luteokobaltzinchlorid 457.  
 Luteorhodiumchlorid 871.  
 Luteorhodiumnatriumpyrophosphat 871.  
 Luteorhodiumnitrat 871.  
 Luteorhodiumorthophosphat 871.  
 Luteorhodiumsalze 871.  
 Luteorhodiumsulfat 871.  
  
**Magnesiaglimmer** 110.  
**Magnesiumaluminat** 113.  
**Magnesiumaluminiumsulfat** 105.  
**Magnesiumammoniumchromat** 580.  
**Magnesiumborat** 76.  
**Magnesiumborfluorid** 77.  
**Magnesiumcalciumborat** 76.  
**Magnesiumchlorochromat** 581.  
**Magnesiumchromat** 580.  
**Magnesiumchromite** 580.  
**Magnesiumdivanadat** 727.  
**Magnesiumeisenheptanitrososulfonat** 344.  
**Magnesiumferrisulfat** 336.  
**Magnesiumferrit**, wasserfreies 385.  
**Magnesiumferrite**, wasserhaltige 385.  
**Magnesiumferrosulfat** 331.  
**Magnesiumgoldbromid** 767.  
**Magnesiumgoldchlorid** 765.  
**Magnesiumhexatantalat** 739.  
**Magnesiumkaliumchromat** 580.  
**Magnesiumkobaltaluminat** 486.  
**Magnesiummanganit** 283.  
**Magnesiummetavanadat** 727.  
**Magnesiummetawolframat** 670.  
**Magnesiummolybdat**, normales 626.  
**Magnesiumnatriumborat** 76.  
**Magnesiumnatriumchromat** 580.  
**Magnesiumnickelorthophosphat** 513.  
**Magnesiumnickelsulfat** 509.  
**Magnesiumoctomolybdat**, primäres 626.  
**Magnesiumpalladiumchlorid** 882.  
**Magnesiumpalladiumcyanür** 891.  
**Magnesiumparawolframat** 670.  
**Magnesiumpermanganat** 283.  
  
**Magnesiumplatinchlorid** 799.  
**Magnesiumplatinchlorür** 792.  
**Magnesiumplatincyand** 839.  
**Magnesiumplatinjodid** 803.  
**Magnesiumplatojodonitrit** 812.  
**Magnesiumplatonitrit** 810.  
**Magnesiumruthenat** 859.  
**Magnesiumstrontiumborat** 77.  
**Magnesiumsulfatkaliumchromat** 581.  
**Magnesiumtetramolybdat**, primäres 626.  
**Magnesiumtetravanadat** 727.  
**Magnesiumtrimolybdat** 626.  
**Magnesiumvanadat**, anderthalbfachsaures 727.  
 — fünfdrittelsaures 727.  
**Magnesiumwolframat**, normale 670.  
**Magneteseisenstein** 297.  
**Magnetkies** 322.  
**Magnus'sches Salz**, grünes 818.  
**Maillechort** 519.  
**Majolika** 184.  
**Malakon** 2.  
**Mallardit** 264.  
**Mangan** 231.  
**Manganalaunsäure** 267.  
**Manganaluminium** 286.  
**Manganamalgam** 286.  
**Manganapatit** 271.  
**Manganarsenwagnerit** 273.  
**Manganate** 249.  
**Manganblende** 259.  
**Manganbromür** 256.  
**Manganchlorür** 253.  
**Manganchlorwasserstoffsäure** 255.  
**Mangandioxyd** 244.  
 — hydratisches 246.  
**Mangandisulfid** 262.  
**Manganfluorür** 257.  
**Manganfluorürfluorid** 258.  
**Manganferridbromid** 768.  
**Manganferridchlorid** 766.  
**Manganferrit** 231. 259.  
**Manganferrit** 276.  
**Manganheptachlorid** 255.  
**Manganheptafluorid** 258.  
**Manganheptoxyd** 250.  
**Manganhydroxyd** 242.  
**Manganhydroxydul** 237.  
**Manganhydroxyduloxyd** 240.  
**Manganhyperoxyd**, basischschwefelsaures 267.  
**Manganhyperoxydsulfat**, saures 268.  
**Manganialkalimolybdate** 630.  
**Manganiantimoniat** 274.  
**Manganarseniat** 273.  
**Manganferrisulfat** 337.  
**Manganisäuresalze** 248.  
**Manganmanganat** 245.  
**Manganinatriumpyrophosphat** 273.  
**Manganinitrat** 269.  
**Manganioorthophosphat** 272.  
**Manganipyrophosphat** 273.  
**Manganisalze** 243.  
**Manganisulfat** 266.

- Manganit** 231. 242.  
**Manganite** 248.  
**Manganjodat** 257.  
**Manganjodür** 257.  
**Mangankiesel** 231.  
 — rother 276.  
**Mangankupferzink** 285.  
**Mangankupferzinn** 286.  
**Manganmonoxyd** 235.  
**Manganoamidosulfonat** 269.  
**Manganoammoniumchromat** 586.  
**Manganoarseniat** 273.  
**Manganoarseniate, saure** 273.  
**Manganoarsenit** 273.  
**Manganoborat** 285.  
**Manganobromat** 256.  
**Manganobromid** 256.  
**Manganochlorat** 256.  
**Manganochlorid** 253.  
 — basisches 255.  
**Manganochloridmanganooorthosilikat** 277.  
**Manganochromat** 586.  
**Manganochromit** 586.  
**Manganocyanid** 275.  
**Manganocyanwasserstoffsäure** 276.  
**Manganodimanganit** 243.  
**Manganodimetaphosphat** 272.  
**Manganodithionat** 263.  
**Manganoferrisulfat** 337.  
**Manganoferrit** 387.  
**Manganoferrocyanid** 370.  
**Manganofluorid** 257.  
**Manganohexametaphosphat** 272.  
**Manganohypophosphit** 269.  
**Manganojodid** 257.  
**Manganokaliumchromat** 586.  
**Manganokarbonat** 274.  
**Manganomanganat** 245.  
**Manganomangansulfat** 266.  
**Manganomanganit** 235. 243.  
**Manganometasilikat** 276.  
**Manganometavanadat** 728.  
**Manganometawolframat** 675.  
**Manganomolybdat** 630.  
**Manganonatriumwolframat** 675.  
**Manganonitrat** 268.  
**Manganonitrit** 268.  
**Manganooorthophosphate** 270.  
**Manganooorthosilikat** 276.  
**Manganooorthovanadat** 728.  
**Manganooxychlorid** 255.  
**Manganoparawolframat** 675.  
**Manganopentamanganit** 235. 243.  
**Manganoperchlorat** 256.  
**Manganoperjodat** 257.  
**Manganopermanganat** 245.  
**Manganophosphaminat** 273.  
**Manganophosphit** 269.  
**Manganopyrophosphat** 271.  
 — saures 272.  
**Manganopyrovanadat** 728.  
**Manganorhodanid** 276.  
**Manganosalze** 238.  
**Manganosit** 235.  
**Manganostannat** 277.  
**Manganosulfantimoniat** 274.  
**Manganosulfarseniate** 273.  
**Manganosulfarsenit** 273.  
**Manganosulfat** 263.  
 — basisches 265.  
 — saures 265.  
 — übersaures 265.  
**Manganosulfatammoniak** 265. 269.  
**Manganosulfid** 262.  
**Manganosulfochromit** 586.  
**Manganotetramanganit** 235. 243.  
**Manganothiosulfat** 262.  
**Manganotrimetaphosphat** 272.  
**Manganowagnerit** 271.  
**Manganowolframat** 675.  
**Manganoxyd** 241.  
 — hydratisches 242.  
 — schwarzes 241.  
**Manganoxyde** 243.  
**Manganoxydhydrat** 242.  
**Manganoxydsalze** 243.  
**Manganoxydul** 235.  
**Manganoxydulhydrat** 237.  
**Manganoxyduloxyd** 239.  
 — hydratisches 240.  
**Manganoxyduloxydhydrat** 240.  
**Manganoxydulsalze** 238.  
**Manganoxysulfür** 262.  
**Manganpalladiumchlorür** 882.  
**Manganplatinchlorid** 799.  
**Manganplatinchlorür** 794.  
**Manganplatincyanür** 841.  
**Manganplatincyanürbromid** 841.  
**Manganplatincyanürchlorid** 841.  
**Manganplatinjodid** 803.  
**Manganplatojodonitrit** 813.  
**Manganplatonitrit** 811.  
**Mangansäure** 249.  
**Mangansäureanhydrid** 249.  
**Mangansäuresalze** 249.  
**Manganesquichlorid** 255.  
**Manganesquifluorid** 258.  
**Manganesquioxid** 241.  
**Mangansilicofluorid** 277.  
**Manganspath** 231. 274.  
**Mangansulfür** 259.  
**Mangansuperfluorid** 258.  
**Mangansuperoxyd** 244.  
**Mangantetrabromid** 256.  
**Mangantetrachlorid** 255.  
**Mangantetrafluorid** 258.  
**Mangantetroxyd** 252.  
**Mangantrioxyd** 249.  
**Manganzink** 285.  
**Marcelin** 241.  
**Markasit** 324.  
**Marmatit** 322.  
**Marmorglas** 155.  
**Martinprozess** 361.  
**Mauersteine** 185.  
**Medjdit** 680.  
**Mehrmalschmelzerei** 359.  
**Melanochroit** 523. 583.

- Melanokobaltchlorid, Vortmann's 471.  
 Melanokobaltchloridbichromat 472.  
 Melanterit 327.  
 Melleneisen 378.  
 Mercurammoniumchromate 585.  
 Mercurichromate 584.  
 Mercurichromatquecksilbersulfid 585.  
 Mercuriferrieyanid 372.  
 Mercuriferrobromid 317.  
 Mercuriferrochlorid 309.  
 Mercuriferrojodid 318.  
 Mercurikobaltchlorid 404.  
 Mercurimanganobromid 256.  
 Mercurimanganochlorid 255.  
 Mercurinickelrhodanür 518.  
 Mercuriosmanübersmat 925.  
 Mercuripermanganat 284.  
 Mercuriwolframat 673.  
 Mercurochromat 584.  
 Mercurodimolybdat 628.  
 Mercuroferrieyanid 372.  
 Mercurometawolframat 672.  
 Mercuronitroprussid 380.  
 Mercuroosmanübersmat 925.  
 Mercuroplatincyannür 840.  
 Mercuroplatinsulfocyannid 843.  
 Mercuroplatojodonitrit, basisches 813.  
 Mercurowolframat, normales 673.  
 Mergel 111.  
 Mesolith 110.  
 Mesotyp 110.  
 Metaborsäure 63.  
 Metachromhydroxyd 529.  
 Metaluteowolframsäure 641.  
 Metamanganige Säure 234.  
 Metathonerdehydrat 90.  
 Metavanadinsäure 707.  
 Metawolframsäure 638.  
 Mikroklin 110.  
 Milchglas 147.  
 Millerit 489.  
 Mineralblau 376.  
 Misy 333.  
 Molybdän 589.  
 Molybdänacibromid 606.  
 Molybdänacichlorid, braunes 604.  
 — grünes 605.  
 — rothes 605.  
 — violettes 605.  
 — weissgelbes 604.  
 Molybdänacijodid 606.  
 Molybdänaluminium 631.  
 Molybdänblei 589.  
 Molybdänbleispath 589.  
 Molybdändibromid 605.  
 Molybdändichlorid 601.  
 Molybdändihydroxyd 594.  
 Molybdändioxyd 593.  
 Molybdändioxydsalze 594.  
 Molybdändioxydmagnesiumoxyd 626.  
 Molybdändisulfid 610.  
 Molybdänferrocyanür 618.  
 Molybdänfluorid 609.  
 Molybdänglanz 589.  
 Molybdängold 781.  
 Molybdänammoniummolybdat 624.  
 Molybdänige Säure 595.  
 Molybdänit 589.  
 Molybdänjodsäure 607.  
 Molybdänkies 589.  
 Molybdänmolybdat 594.  
 — wasserlösliches, blaues 595.  
 Molybdänmonoxyd 592.  
 Molybdännitrat 612.  
 Molybdänocker 589. 596.  
 Molybdänpentachlorid 603.  
 Molybdänpentachloridphosphorchlorür 604.  
 Molybdänphosphid 612.  
 Molybdänrhodanid 618.  
 Molybdänsäure 596.  
 — salzsäure 605.  
 — wolframsäure 677.  
 Molybdänsäuren, komplexe 598.  
 Molybdänsäuresalze 598.  
 Molybdänschwefelsäure 612.  
 Molybdänsesquioxid 592.  
 Molybdäntetrabromid 606.  
 Molybdäntetrachlorid 602.  
 Molybdäntetrachloridammoniumchlorid 602.  
 Molybdäntetrachloridphosphorchlorid 603.  
 Molybdäntetrasulfid 611.  
 Molybdäntribromid 606.  
 Molybdäntrichlorid 602.  
 Molybdäntrioxyd 596.  
 — kolloidales 598.  
 Molybdäntrisulfid 611.  
 Molybdänüberjodsäuren 607.  
 Molybdän und Stickstoff 612.  
 Molybdänvanadinsäure 729.  
 Molybdate 598.  
 Molybdena 589.  
 Molybdin 596.  
 Molybdit 589.  
 Monazit 12.  
 Monobromoplatindiamminphosphat 829.  
 Monochloroplatindiamminphosphat 828.  
 Monometaphosphorwolframat 654.  
 Mörtel 156.  
 — hydraulischer 158.  
 Mosandrit 12.  
 Mosandrium 48.  
 Mottramit 70.  
 Muromontit 2.  
 Muscovit 110.  
 Natriumaluminat 111.  
 Natriumaluminiumchlorid 94.  
 Natriumaluminiumfluorid 97.  
 Natriumaluminiumkarbonat 108.  
 Natriumaluminiummolybdat 630.  
 Natriumaluminiumpyrophosphat 107.  
 Natriumaluminiumsulfat 104.  
 Natriumammoniummolybdate 624.  
 Natriumammoniumniobat 749.



- Natriumammoniumparawolframat 667.  
 Natriumammoniumvanadat 724.  
 Natriumaurichlorid 764.  
 Natriumaurisulfocyanid 775.  
 Natriumaurochlorid 761.  
 Natriumaurocyanid 774.  
 Natriumaurosulfid 769.  
 Natriumbleiwolframat 671.  
 Natriumborfluorid 74.  
 Natriumcadmiumparawolframat 671.  
 Natriumcalciumwolframat 668.  
 Natriumchlorochromat 576.  
 Natriumchromalaun 551.  
 Natriumchromarseniat 567.  
 Natriumchromat 575.  
 Natriumchromipyrophosphat 566.  
 Natriumchromojodat 576.  
 Natriumcupriwolframat 672.  
 Natriumdekamolybdat 621.  
 Natriumdichromat 575.  
 Natriumdihypovanadat 721.  
 Natriumdimolybdat 622.  
 Natriumdiuranat 698.  
 Natriumdivanadat 722.  
 Natriumeisencyanür 369.  
 Natriumeisenheptanitrosulfonat 344.  
 Natriumeisenkupfersulfid 322.  
 Natriumeisentanitrosulfonat 344.  
 Natriumferrat 384.  
 Natriumferrichlorid 314.  
 Natriumferrifluorid 319.  
 Natriumferripyrophosphat 350.  
 Natriumferrisulfat, basisches 336.  
 Natriumferrit 384.  
 Natriumferropyrophosphat 350.  
 Natriumferrosulfat 330.  
 Natriumferrosulfid 322.  
 Natriumferrosulfideisendisulfid 325.  
 Natriumfluorborat 74.  
 Natriumgoldbromid 767.  
 Natriumgoldechlorid 764.  
 Natriumgoldechlorür 761.  
 Natriumgoldjodid 768.  
 Natriumheptaruthenat 859.  
 Natriumhexatantalat 738.  
 Natriumhexavanadat 722.  
 Natriumhyperwolframat 665.  
 Natriumindiumsulfid 229.  
 Natriumiridiumbromid 905.  
 Natriumiridiumchlorid 903.  
 Natriumiridiumchlorür 902.  
 Natriumiridiumjodid 906.  
 Natriumiridiumsesequibromid 904.  
 Natriumiridiumsesequichlorid 902.  
 Natriumiridiumsesequinitrit 908.  
 Natriumiridiumsesequisulfid 908.  
 Natriumkaliumniobat 749.  
 Natriumkobaltsulfid 408.  
 Natriumkobaltokarbonat 480.  
 Natriumkobaltomonometaphosphat 477.  
 Natriumkobaltoorthophosphat 476.  
 Natriumkobaltopyrophosphat 476.  
 Natriumkobaltosilikat 483.  
 Natriumkobaltosulfid 36. 408.  
 Natriumkobaltothiosulfat 408.  
 Natriumkobaltwolframat 676.  
 Natriummagnesiumparawolframat 670.  
 Natriummanganat 281.  
 Natriummanganicyanid 276.  
 Natriummanganit 281.  
 Natriummanganocyanid 276.  
 Natriummanganopyrophosphat 271.  
 Natriummanganothiosulfat 262.  
 Natriummetaborat 73.  
 Natriummetaborat, saure 74.  
 Natriummetatantalat 738.  
 Natriummetavanadat 721.  
 Natriummetawolframat 663.  
 Natriummolybdänfluorid 610.  
 Natriummolybdat, normales 622.  
 Natriummonosulfomolybdat 622.  
 Natriumnickelcyanür 517.  
 Natriumnickelkarbonat 517.  
 Natriumnickelmetaphosphat 513.  
 Natriumnickelnitrit 510.  
 Natriumnickelorthophosphat 512.  
 Natriumnickelpyrophosphat 513.  
 Natriumnickelthiosulfat 506.  
 Natriumniobat 748.  
 Natriumoctomolybdat 621.  
 Natriumorthoborat 74.  
 Natriumorthoosymonosulfovanadat 716.  
 Natriumorthoosytrisulfovanadat 716.  
 Natriumorthovanadat 722.  
 Natriumosmanübersomat 924.  
 Natriumosmat 927.  
 Natriumosmiumtetrachlorid 921.  
 Natriumoxydeisenoxyd 384.  
 Natriumpalladiumchlorür 881.  
 Natriumpalladiumcyanür 891.  
 Natriumpalladiumsulfid 885.  
 Natriumparawolframat, gewöhnliches 664.  
 Natriumpentaminrosekobaltpyrophosphat 453.  
 Natriumpentamolybdat, primäres 621.  
 Natriumpermanganat 281.  
 Natriumperuranat 698.  
 Natriumphosphormolybdat 614.  
 Natriumphosphovanadicovanadat 718.  
 Natriumplatinat 844.  
 Natriumplatinbromid 801.  
 Natriumplatinchlorid 798.  
 Natriumplatinchlorür 792.  
 Natriumplatincyanür 837.  
 Natriumplatinjodid 803.  
 Natriumplatinmolybdat 845.  
 Natriumplatinsulfid 809.  
 Natriumplatinsulfocyanid 842.  
 Natriumplatinsulfoplatinat 805.  
 Natriumplatinsulfostannat 805.  
 Natriumplatinwolframat 845.  
 Natriumplatohyposulfid 808.  
 Natriumplatojodonitrit 812.  
 Natriumplatonitrit 810.  
 Natriumplatosulfid 806.  
 Natriumplatosulfitchlorammonium 808.  
 Natriumpyrodisulfomolybdat 623.  
 Natriumpyrovanadat 721.

- Natriumrhodiumchlorid 865.  
 Natriumrhodiumnitrit 868.  
 Natriumrhodiumsulfat 868.  
 Natriumrhodosulfid 867.  
 Natriumrutheniumsesequichlorid 854.  
 Natriumscandiumsulfat 217.  
 Natriumstrontiumwolframat 669.  
 Natriumsulfochromit 576.  
 Natriumsulfodimolybdat 623.  
 Natriumsulfomolybdat 623.  
 Natriumsulfopalladat 885.  
 Natriumsulfowolframat 665.  
 Natriumtantalfluorid 736.  
 Natriumtetraborat 71.  
 Natriumtetramolybdat 621.  
 Natriumtetravanadat 722.  
 Natriumtrichromat 575.  
 Natriumtrimolybdat 621.  
 Natriumtrisulfodimolybdat, primäres 623.  
 Natriumtrivanadat 722.  
 Natriumuranat 698.  
 Natriumuranylpyrophosphat 696.  
 Natriumvanadat 721.  
 Natriumvanadinoxidfluorid 714.  
 Natriumvanadinsequefluorid 713.  
 Natriumwolframat, normales 665.  
 Natriumwolframat 663.  
 Natriumwolframbronzen 661.  
 Natriumzinkwolframat 670.  
 Natrolith 10.  
 Natronalaun 04.  
 Natronfeldspath 110.  
 Natronkalkfeldspath 110.  
 Neodym 35. 41.  
 Neodymoxyd 42.  
 Nephelin 110.  
 Neptunium 740.  
 Neugelb 582.  
 Neusilber 519.  
 Neutrass 174.  
 Nickel 488.  
 Nickelaluminiumfluorür 505.  
 Nickelamalgam 521.  
 Nickelammoniumfluorür 505.  
 Nickelantimoniat 514.  
 Nickelarseniat, neutrales 514.  
 Nickelarseniat, basische 514.  
 Nickelarsenit 513.  
 Nickelblei 518.  
 Nickelblende 489.  
 Nickelblüte 489. 513.  
 Nickelborat 518.  
 Nickelbromat 504.  
 Nickelbromatammoniak 49. 504.  
 Nickelbromür 503.  
 Nickelbromürammoniak 503.  
 Nickelbronze, weiße 521.  
 Nickelchlorat 503.  
 Nickelchloridnitratammoniak 511.  
 Nickelchlorochromat 587.  
 Nickelchlorür 50.  
 Nickelchlorürammoniak 502.  
 Nickelchromat 587.  
 Nickelcyanür 517.  
 Nickeldimetaphosphat 513.  
 Nickeldisulfid 506.  
 Nickeldithionat 507.  
 Nickeldithionatammoniak 507.  
 Nickeleisen 521.  
 Nickelferrocyanür 517.  
 Nickelferrocyanürammoniak 517.  
 Nickelfluorür 505.  
 Nickelhexametaphosphat 513.  
 Nickelhydroxyd 500.  
 Nickelhydroxydul 498.  
 Nickelhyperoxyd 500.  
 Nickelhypophosphit 512.  
 Nickeljodat 504.  
 Nickeljodatammoniak 504.  
 Nickeljodür 504.  
 Nickeljodürammoniak 504.  
 Nickelkaliumfluorür 505.  
 Nickelkarbonat, neutrales 516.  
 Nickelkarbonat, basische 516.  
 Nickelkobalt 522.  
 Nickelkupfer 519.  
 Nickellegierungen 518.  
 Nickelmagnesium 518.  
 Nickelmercurichlorür 503.  
 Nickelmetawolframat 677.  
 Nickelmolybdänfluorid 610.  
 Nickelmolybdate 631.  
 Nickelmonosulfid 505.  
 Nickelmonoxyd 497.  
 Nickelnitrat, neutrales 511.  
 Nickelnitratammoniak 511.  
 Nickelnitrit 510.  
 Nickelorthophosphat, neutrales 512.  
 Nickelorthophosphatammoniak 512.  
 Nickeloxyd 500.  
 Nickeloxydul 497.  
 Nickeloxydulammoniak 510.  
 Nickeloxydulhydrat 498.  
 Nickeloxyduloxyd 500.  
 Nickeloxijodür 504.  
 Nickelpalladiumchlorür 882.  
 Nickelperjodat 504.  
 Nickelphosphit 512.  
 Nickelplatinbromid 802.  
 Nickelplatinchlorid 799.  
 Nickelplatinchlorür 794.  
 Nickelplatincyanür 841.  
 Nickelplatincyanürammoniak 841.  
 Nickelplatinjodid 803.  
 Nickelplatojodonitrit 813.  
 Nickelplatonitrit 811.  
 Nickelpyrophosphat 513.  
 Nickelrhodanür 518.  
 Nickelrhodanürammoniak 518.  
 Nickelsalze 499.  
 Nickelsesquioxid 500.  
 Nickelsilber 521.  
 Nickel und Silicium 518.  
 Nickelsilicofluorür 505.  
 Nickelsmaragd 489. 516.  
 Nickelstannichlorür 502.  
 Nickelstannfluorid 505.  
 Nickelsuboxyd 497.

- Nickelsulfantimoniat 514.  
 Nickelsulfarseniat 514.  
 Nickelsulfarsenit 514.  
 Nickelsulfat 507.  
 Nickelsulfatammoniak 508.  
 Nickelsulfat 506.  
 Nickelsulfatammoniak 507.  
 Nickelsulfochromit 587.  
 Nickelsulfocyanid 518.  
 Nickelsuperoxyd 501.  
 Nickeltetrakarbonyl 515.  
 Nickeltravanadat 729.  
 Nickelthiosulfat 506.  
 Nickelthiosulfatammoniak 506.  
 Nickelvanadat 729.  
 Nickelvanadinsesquifluorid 713.  
 Nickelvitriol 507.  
 Nickelwismuthglanz 514.  
 Nickelzink 518.  
 Nickelzinn 518.  
 Nickolit 513.  
 Niob 740.  
 Niobate 745.  
 Niobbromid 746.  
 Niobdioxid 742.  
 Niobfluorid 747.  
 Niobige Säure 743.  
 Niobium 740.  
 Niobnitrid 748.  
 Nioboxybromid 747.  
 Nioboxychlorid 746.  
 Nioboxydul 742.  
 Nioboxyfluorid 747.  
 Nioboxysulfür 747.  
 Niobpentachlorid 746.  
 Niobpentoxyd 743.  
 Niobpentoxydfluorkalium 747.  
 Niobsäure 745.  
 Niobsäureanhydrid 743.  
 Niobtetroxyd 743.  
 Niobtrichlorid 745.  
 Niobwasserstoff 742.  
 Nitratochloroplatinamminnitrit 824.  
 Nitratodiplatindiamminnitrat 832.  
 Nitratoplatinamminnitrat 824.  
 Nitratoplatinamminnitrit 823.  
 Nitratoplatindiamminchlorid 827.  
 Nitratoplatindiamminchromat 829.  
 Nitratoplatindiamminphosphat 829.  
 Nitratopurpureorhodiumsalze 869.  
 Nitritoplatindiamminnitrat 828.  
 Nitritopurpureorhodiumbromid 870.  
 Nitritopurpureorhodiumchlorid 870.  
 Nitritopurpureorhodiumhydroxyd 870.  
 Nitritopurpureorhodiumnitrat 870.  
 Nitritopurpureorhodiumsilicofluorid 870.  
 Nitritopurpureorhodiumsulfat 870.  
 Nitroprussidammonium 380.  
 Nitroprussidbaryum 380.  
 Nitroprussidcadmium 380.  
 Nitroprussidcalcium 380.  
 Nitroprussidkalium 379.  
 Nitroprussidkupfer 380.  
 Nitroprussidnatrium 379.  
 Nitroprussidsilber 380.  
 Nitroprussidverbindungen 378.  
 Nitroprussidwasserstoff 379.  
 Nitroprussidzink 380.  
 Nitroschwefelsaures Schwefeleisen 343.  
 Nitrosochloridplatinchlorid 797.  
 Nitrosokaliumplatinchlorid 797.  
 Nitrosoplatinbromid 801.  
 Nitrosoruthenverbindungen 856.  
 Nitrosylchlorideisenchlorid 340.  
 Nivenit 2. 680.  
 Nohlit 2.  
 Nosean 110. 194.  
 Ochroiterde 11.  
 Ockergelb 336.  
 Octoplatinamminjodid 832.  
 Ofenbrüche 356.  
 Oligoklas 110.  
 Opalglas 148.  
 Orthit 12.  
 Orthoborsäure 60.  
 Orthoklas 79 110.  
 Orthomanganige Säure 234.  
 Orthometaphosphorwolframat 654.  
 Orthoplatindiammine 832.  
 Orthovanadinsäure 707.  
 Osmänüberosmiumsäure 923.  
 Osmiamsäure 923.  
 Osmige Säure 919.  
 Osmium 915.  
 Osmiumamalgam 927.  
 Osmiumamminchlorid 923.  
 Osmiumamminhydroxyd 923.  
 Osmiumchlorid 921.  
 Osmiumchlorür 920.  
 Osmiumchlorürchlorid 920.  
 Osmiumcyanür 925.  
 Osmiumdichlorid 920.  
 Osmiumdioxid 918.  
 Osmiumdisulfid 922.  
 Osmiumgold 927.  
 Osmiumhydrosesquioxid 918.  
 Osmiumhydroxyd 918.  
 Osmiumhydroxydul 918.  
 Osmiumiridium 894. 927.  
 Osmiumkupfer 927.  
 Osmiumoxyd 918.  
 Osmiumoxydul 918.  
 Osmiumoxysulfid 922.  
 Osmiumsäure 919.  
 Osmiumsesequioxid 918.  
 Osmiumsulfid 922.  
 Osmiumtetrachlorid 921.  
 Osmiumtetrasulfid 922.  
 Osmiumtetroxyd 919.  
 Osmiumtrichlorid 920.  
 Osmiumtrioxyd 919.  
 Osmiumzink 927.  
 Osmiumzinn 927.  
 Osmydiamminchlorid 923.  
 Osmydiamminnitrat 923.  
 Osmydiamminplatinchlorid 923.

- Osmyldiamminsulfat 923.  
 Oxykobaltaminchlorid 467.  
 Oxykobaltaminchloridnitrat, salzsaures 470.  
 Oxykobaltaminchloridsulfat, salzsaures 469.  
 Oxykobaltamine 465.  
 Oxykobaltaminnitrat 469.  
 — saures 470.  
 Oxykobaltaminnitratsulfat, salpetersaures 470.  
 Oxykobaltaminsulfat 468.  
 — saures 468.
- Packfong, Packtong 519.  
 Palladammin 886.  
 Palladium 874.  
 Palladiumamalgam 892.  
 Palladiumantimon 892.  
 Palladiumarsen 892.  
 Palladiumbaryum 892.  
 Palladiumbasen 886.  
 Palladiumblei 892.  
 Palladiumbromid 883.  
 Palladiumbromür 883.  
 Palladiumchlorid 882.  
 Palladiumchlorür 881.  
 Palladiumcyanid 892.  
 Palladiumcyanür 891.  
 Palladiumeisen 893.  
 Palladiumfluorür 884.  
 Palladiumgold 893.  
 Palladiumhydroxyd 880.  
 Palladiumhydroxydul 880.  
 Palladiumjodür 883.  
 Palladiumkarbonat, basisches 891.  
 Palladiumkupfer 892.  
 Palladiumnickel 893.  
 Palladiumnitrat 886.  
 — basisches 886.  
 Palladiumoxychlorür 882.  
 Palladiumoxyd 880.  
 Palladiumoxydul 880.  
 Palladiumoxyduloxyd 880.  
 Palladiumplatin 893.  
 Palladiumsalmiak 883.  
 Palladiumseleniat 885.  
 Palladiumsilber 892.  
 Palladiumsubchlorür 881.  
 Palladiumsuboxyd 880.  
 Palladiumsubsulfid 884.  
 Palladiumsulfat 885.  
 — basisches 885.  
 Palladiumsulfid 884.  
 Palladiumsulfocyanür 892.  
 Palladiumsulfür 884.  
 Palladiumsulfürsulfid 884.  
 Palladiumwasserstoff 878.  
 Palladiumwismuth 892.  
 Palladiumzink 892.  
 Palladiumzinn 892.  
 Palladodiamminbromid 890.
- Palladodiamminbromidpalladiumbromür 890.  
 Palladodiamminchlorid 889.  
 Palladodiamminchloridpalladiumchlorür 889.  
 Palladodiammine 889.  
 Palladodiamminfluorid 890.  
 Palladodiamminhydroxyd 889.  
 Palladodiamminjodid 890.  
 Palladodiamminkarbonat 890.  
 Palladodiamminkieselfluorid 890.  
 Palladodiamminnitrat 891.  
 Palladodiamminnitrit 890.  
 Palladodiamminpalladiumchlorid 890.  
 Palladodiamminpalladiumnitrit 890.  
 Palladodiamminsulfat 890.  
 Palladodiamminsulfid 890.  
 Palladosamminbromid 888.  
 Palladosamminchlorid 887.  
 Palladosammincyanid 888.  
 Palladosamminfluorid 888.  
 Palladosamminhydroxyd 886.  
 Palladosamminjodid 888.  
 Palladosamminkarbonat 889.  
 Palladosamminnitrat 889.  
 Palladosamminnitrit 888.  
 Palladosamminpalladiumnitrit 889.  
 Palladosamminsulfat 888.  
 Palladosamminsulfid 888.  
 Palladosamminsulfocyanid 888.  
 Pandermit 55.  
 Parawolframsäure 639.  
 Parian 193.  
 Pariserblau 376.  
 Pariser gelb 582.  
 Parisit 12.  
 Pateroit 631.  
 Paysbergit 231.  
 Pechblende 679.  
 Peganit 107.  
 Péligot's Salz 574.  
 Pelouze's Grün 378.  
 Pentaminbromopurpureochrombromid 559.  
 Pentaminbromopurpureochrombromid-platinbromid 559.  
 Pentaminbromopurpureochromchlorid 559.  
 Pentaminbromopurpureochromchromat 560.  
 Pentaminbromopurpureochromnitrat 559.  
 Pentaminbromopurpureokobaltbromid 437.  
 Pentaminbromopurpureokobaltbromid-platinbromid 437.  
 Pentaminbromopurpureokobaltbromid-quecksilberbromid 437.  
 Pentaminbromopurpureokobaltchlorid 437.  
 Pentaminbromopurpureokobaltchlorid-platinchlorid 437.  
 Pentaminbromopurpureokobaltchlorid-quecksilberchlorid 437.

- Pentaminbromopurpureokobaltchromat 438.  
 Pentaminbromopurpureokobaltfluorid-silicofluorid 437.  
 Pentaminbromopurpureokobaltnitrat 437.  
 Pentaminbromopurpureokobaltoxalat 438.  
 Pentaminbromopurpureokobaltsulfat 437.  
 Pentaminbromopurpureokobaltsulfatperjodid 437.  
 Pentaminchloropurpureochrombromid 559.  
 Pentaminchloropurpureochrombromid-quecksilberbromid 559.  
 Pentaminchloropurpureochromchlorid 558.  
 Pentaminchloropurpureochromchlorid-platinchlorid 559.  
 Pentaminchloropurpureochromchlorid-quecksilberchlorid 559.  
 Pentaminchloropurpureochromchromat 559.  
 Pentaminchloropurpureochromcyanideisencyanid 559.  
 Pentaminchloropurpureochromjodid-quecksilberjodid 559.  
 Pentaminchloropurpureochromnitrat 559.  
 Pentaminchloropurpureochromsilicofluorid 559.  
 Pentaminchloropurpureochromsulfat 559.  
 Pentaminchloropurpureochromsulfid 559.  
 Pentaminchloropurpureokobaltantimonchlorid 432.  
 Pentaminchloropurpureokobaltbromid 432.  
 Pentaminchloropurpureokobaltchlorid 431.  
 Pentaminchloropurpureokobaltchromat 436.  
 Pentaminchloropurpureokobaltdichromat 436.  
 Pentaminchloropurpureokobaltdiphosphorpentamolybdat 436.  
 Pentaminchloropurpureokobaltdithionat 435.  
 Pentaminchloropurpureokobalthydroxyd 431.  
 Pentaminchloropurpureokobaltjodid 433.  
 Pentaminchloropurpureokobaltkarbonat 435.  
 Pentaminchloropurpureokobaltoxalat 436.  
 Pentaminchloropurpureokobaltpikrat 436.  
 Pentaminchloropurpureokobaltplatinchlorid 432.  
 Pentaminchloropurpureokobaltpyrophosphat, neutrales 435.  
 — saures 435.  
 Pentaminchloropurpureokobaltquecksilberbromid 433.  
 Pentaminchloropurpureokobaltquecksilberchlorid 432.  
 Pentaminchloropurpureokobaltquecksilberjodid 433.  
 Pentaminchloropurpureokobaltsilicofluorid 433.  
 Pentaminchloropurpureokobaltsulfat, neutrales 434.  
 — saures 434.  
 Pentaminchloropurpureokobaltsulfatperjodid 434.  
 Pentaminchloropurpureokobaltsulfid 433.  
 Pentaminchloropurpureokobaltsuperjodid 433.  
 Pentaminchloropurpureokobalttartrat, saures 436.  
 Pentaminchloropurpureokobaltthiosulfat 433.  
 Pentaminchloropurpureokobaltwismuthchlorid 432.  
 Pentaminchloropurpureokobaltzinnchlorid 432.  
 Pentaminchloropurpureonitrat 435.  
 Pentaminchloropurpureoplatinbromid 433.  
 Pentaminjodopurpureochromchlorid 560.  
 Pentaminjodopurpureochromchlorid-platinchlorid 560.  
 Pentaminjodopurpureochromjodid 560.  
 Pentaminjodopurpureochromnitrat 560.  
 Pentaminnitratkobaltdiaminkobaltnitrit 444.  
 Pentaminnitratopurpureokobaltbromid 443.  
 Pentaminnitratopurpureokobaltchlorid 442.  
 Pentaminnitratopurpureokobaltchlorid-platinchlorid 443.  
 Pentaminnitratopurpureokobaltchlorid-quecksilberchlorid 442.  
 Pentaminnitratopurpureokobaltchromat 443.  
 Pentaminnitratopurpureokobaltdichromat 443.  
 Pentaminnitratopurpureokobaltdithionat 443.  
 Pentaminnitratopurpureokobaltkarbonat 443.  
 Pentaminnitratopurpureokobaltnitrat 441.  
 Pentaminnitratopurpureokobaltoxalat 443.  
 Pentaminnitratopurpureokobaltsulfat 443.  
 Pentaminnitritkobaltsalze 439.  
 Pentaminpurpureokobaltverbindungen 430.  
 Pentaminroseochrombromid 557.  
 Pentaminroseochrombromidplatinbromid 557.  
 Pentaminroseochrombromidplatinchlorid 557.  
 Pentaminroseochromchlorid 557.  
 Pentaminroseochromchloridquecksilberchlorid 557.  
 Pentaminroseochromchromat 558.  
 Pentaminroseochromcyanidchromcyanid 557.

- Pentaminroseochromcyanideisencyanid 557.  
 Pentaminroseochromcyanidkobaltcyanid 557.  
 Pentaminroseochromjodid 557.  
 Pentaminroseochromnitrat 558.  
 Pentaminroseochromsulfat 557.  
 Pentaminroseochromsulfatplatinchlorid 557.  
 Pentaminroseokobaltbromid 447.  
 Pentaminroseokobaltbromidplatinbromid 447.  
 Pentaminroseokobaltbromidsulfat 450.  
 Pentaminroseokobaltchlorid, gelbes 446.  
 — rothes 445.  
 Pentaminroseokobaltchloridplatinchlorid 446.  
 Pentaminroseokobaltchloridquecksilberchlorid 445.  
 Pentaminroseokobaltchloridsulfat 450.  
 Pentaminroseokobaltdichromat 454.  
 Pentaminroseokobaltdithionat, basisches 448.  
 Pentaminroseokobaltgoldchlorid 446.  
 Pentaminroseokobalthydrat 445.  
 Pentaminroseokobaltjodid 447.  
 Pentaminroseokobaltjodidsulfat 450.  
 Pentaminroseokobaltkarbonat 453.  
 Pentaminroseokobaltkobaltcyanid 454.  
 Pentaminroseokobaltkobaltsulfat 448.  
 Pentaminroseokobaltnitrat 451.  
 — saures 452.  
 Pentaminroseokobaltnitratplatinchlorid 452.  
 Pentaminroseokobaltnitratsulfat 452.  
 Pentaminroseokobaltorthophosphate 452.  
 Pentaminroseokobaltoxalat, neutrales 454.  
 — saures 454.  
 Pentaminroseokobaltoxalatplatinchlorid 454.  
 Pentaminroseokobaltpyrophosphat 453.  
 Pentaminroseokobaltsulfat, neutrales 448.  
 — saures 450.  
 Pentaminroseokobaltsulfatgoldbromid 451.  
 Pentaminroseokobaltsulfatgoldchlorid 450.  
 Pentaminroseokobaltsulfatoxalat 454.  
 Pentaminroseokobaltsulfatplatinchlorid 451.  
 Pentaminroseokobaltsulfat 42. 448.  
 Pentaminroseokobalttrinitriumsulfat 448.  
 Pentaminroseokobaltverbindungen 444.  
 Pentaminsulfatopurpureokobaltbromid 439.  
 Pentaminsulfatopurpureokobaltkarbonat 439.  
 Pentaminsulfatopurpureokobaltnitrat 438.  
 Pentaminsulfatopurpureokobaltplatinchlorid 439.  
 Pentaminsulfatopurpureokobaltsulfat 438.  
 Perlmutterglas 155.  
 Permanganate 252.  
 Persulfomolybdänsäure 611.  
 Persulfomolybdate 612.  
 Pfeifenthon 176.  
 Philippium 46.  
 Phlogopit 110.  
 Phosphorchlorürplatinchlorid 797.  
 Phosphorchrom 566.  
 Phosphordekamolybdänsäure 613.  
 Phosphorduodecylwolframsäure 649.  
 Phosphorduodekamolybdänsäure 614.  
 Phosphoreisen 344.  
 Phosphorhypophosphorwolframat 654.  
 Phosphoriridium 911.  
 Phosphorluteowolframsäure 652. 653.  
 Phosphormangan 269.  
 Phosphormolybdänsäure 613.  
 Phosphornickel 512.  
 Phosphorosolphosphorwolframat 654.  
 Phosphorosowolframate 654.  
 Phosphorrhodium 871.  
 Phosphorsiliciumvanadinsäure 720.  
 Phosphorwolfram 648.  
 Phosphorwolframsäuren 648.  
 Phosphovanadicovanadinsäuren 718.  
 Phosphovanadinsäure 718.  
 Pikraluminit 105.  
 Pillinit 680.  
 Pinnoit 55.  
 Pinkcolour 570.  
 Pisanit 331.  
 Plagioklase 110.  
 Platin 784.  
 Platinamalgam 846.  
 Platinammine 822. 823.  
 Platinantimonid 834.  
 Platinarsenhydroxyd 833.  
 Platinarsenid 833.  
 Platinbasen 813.  
 Platinblei 846.  
 Platinbor 844.  
 Platinbromid 801.  
 Platinbromür 800.  
 Platinchlorid 796.  
 Platinchlorür 791.  
 Platinchlorürkohlenoxyd 794.  
 Platinchlorürphosphorchlorür 794.  
 Platinchlorürphosphorige Säure 795.  
 Platinchlorwasserstoffsäure 797.  
 Platincyranür 834.  
 Platincyranwasserstoffsäure 834. 835.  
 Platindiammine 824.  
 Platindiphosphorchlorür 795.  
 Platindiphosphorige Säure 795.  
 Platineisen 846.  
 Platinerz 784.  
 Platinfluorid 803.  
 Platinfluorür 803.  
 Platingold 847.  
 Platinhydroxyd 790.  
 Platinhydroxydul 789.  
 Platinhypophosphit 833.  
 Platiniridium 894. 914.

- Platiniridiumrhodium 914.  
 Platiniridiumrhodiumzinn 914.  
 Platinjodid 802.  
 Platinjodür 802.  
 Platinkupfer 846.  
 Platinmohr 787.  
 Platinmonodiammine 830.  
 Platinmonodiamminhydroxyd 830.  
 Platinnickel 847.  
 Platinoid 678.  
 Platinonitrit 809.  
 Platinoxid 790.  
 Platinoxidoxydul 789.  
 Platinoxidsalze 790.  
 Platinoxidul 789.  
 Platinoxidulammoniakverbindungen 821.  
 Platinoxidulsalze 789.  
 Platinoxidulzinnoxydulstannat 843.  
 Platinoxysulfid 804.  
 Platinphosphid 833.  
 Platinphosphorchlorür 794.  
 Platinquecksilber 846.  
 Platinsalmiak 798.  
 Platinschwamm 787.  
 Platinschwarz 787.  
 Platinselenocyanat 843.  
 Platinsemiammine 822.  
 Platinsemiamminchloridplatinodiammin-  
 chlorid 822.  
 Platinsemiamminhydroxyd 822.  
 Platinsemidiammine 830.  
 Platinsemidiamminhydroxyd 830.  
 Platinsilber 846.  
 Platinsilicium 843.  
 Platinsiliciumfluorid 803.  
 Platinspiegel 143.  
 Platinsulfid 804.  
 Platinsulfat 808.  
 Platinsulfocyanür 841.  
 Platinsulfokarbid 834.  
 Platinsulfostannat 805.  
 Platinsulfur 803.  
 Platinsulfursulfid 804.  
 Platintriamminchlorid 832.  
 Platintriamminkarbonat 832.  
 Platintriamminnitrat 833.  
 Platintriamminsulfat 833.  
 Platinzink 846.  
 Platinzinn 845.  
 Platodiamminbleichlorid 818.  
 Platodiamminbromid 819.  
 Platodiamminchlorid 818. 819.  
 Platodiamminchloridplatinchlorür 818.  
 Platodiamminchromat 820.  
 — saures 821.  
 Platodiammincyanid 819.  
 Platodiammincyanidplatincyanür 819.  
 Platodiammine 817.  
 Platodiamminhydroxyd 817.  
 Platodiamminjodid 819.  
 Platodiamminkarbonat 820.  
 Platodiamminkupferchlorid 818.  
 Platodiamminnitrat 820.  
 Platodiamminphosphat 820.  
 Platodiamminplatinchlorid 819.  
 Platodiamminquecksilberchlorid 818.  
 Platodiamminquecksilberjodid 819.  
 Platodiamminrhodanid 820.  
 Platodiamminsulfat 820.  
 Platodiamminsulfid 820.  
 — saures 820.  
 Platodiamminzinkchlorid 818.  
 Platodiamminzinnchlorid 818.  
 Platodiamminzinnchlorür 818.  
 Platojodonitrite 811.  
 Platomonodiamminchlorid 822.  
 Platomonodiamminchloridplatinchlorür  
 822.  
 Platomonodiammine 822.  
 Platomonodiamminhydroxyd 822.  
 Platonitrite 809.  
 Platosamminammoniumchlorid 816.  
 Platosamminammoniumsulfid 817.  
 Platosamminbromid 8 6.  
 Platosammincadmiumcyanid 816.  
 Platosamminchlorid 815.  
 Platosamminchlorosulfid 817.  
 Platosammincyanid 816.  
 Platosammine 815.  
 Platosamminhydroxyd 815.  
 Platosamminjodid 816.  
 Platosamminnatriumsulfid 816.  
 Platosamminnitrat 817.  
 Platosamminnitrit 817.  
 Platosamminoxyd 815.  
 Platosamminrhodanid 816.  
 Platosamminsulfat 817.  
 Platosamminsulfid 816.  
 Platosamminchlorid 819.  
 Platosammine 815.  
 Platosamminhydroxyd 815.  
 Platosamminchlorid 816. 821.  
 Platosammincyanid 821.  
 Platosamminjodid 821.  
 Platosamminhydroxyd 821.  
 Platosamminnitrat 821.  
 Platosamminnitrit 821.  
 Platosamminiumsulfat 822.  
 Platosamminsulfid 822.  
 Platosulfidchlorbaryumchlorammonium  
 808.  
 Platosulfite 805.  
 Platosulfidkaliumchlorid 806.  
 Platosulfidnitrosylsäure 809.  
 Plessy's Grün 567.  
 Polykras 741.  
 Polymanganige Säuren 234.  
 Polymignit 12.  
 Polymolybdate 598.  
 Portlandcement 158. 162.  
 Porzellan 180.  
 — englisches 183.  
 — französisches 182.  
 — parisches 183.  
 Porzellanerde 111.  
 Porzellanmalerei 191.  
 Praseodym 35. 42.  
 Praseodymioxyd 42.

Praseodymoxyd 42.  
 Praseokobaltchloridbichromat 420.  
 Praseokobaltchloridnitrat 420.  
 Praseokobaltplatinchlorid 420.  
 Praseokobaltquecksilberchlorid 420.  
 Praseokobaltverbindungen 419.  
 Probegold 782.  
 Psittacinit 701.  
 Pucherit 701.  
 Puddeln 359.  
 — fettes 366.  
 Purpureoiridiumchlorid 910.  
 Purpureokobaltchlorid 431.  
 Purpureokobaltchloridpalladiumchlorür 882.  
 Purpureorhodiumsalze 869.  
 Puzzolanerde 172.  
 Pyrit 324.  
 Pyroborsäure 63.  
 Pyrochlor 12. 741.  
 Pyrochroit 237.  
 Pyrolusit 231. 244.  
 Pyrophosphorwolframate 654.  
 Pyrovanadinsäure 707.

Quecksilberammoniumpalladiumchlorür 882.  
 Quecksilberbromüriridiumsesequibromid 905.  
 Quecksilberchloridplatinchlorid 799.  
 Quecksilberchlorüriridiumsesequibromid 905.  
 Quecksilberoxydiridiumsesequinitrit 908.  
 Quecksilberoxydulplatonitrit, basisches 811.  
 Quecksilberplatinchlorür 793.

Raimondit 334.  
 Rammelsbergit 513.  
 Raseneisenstein 303.  
 Raushschacht 355.  
 Răwsky's salpetersaures Salz 827.  
 Réaumur'sches Porzellan 130.  
 Reddingit 231. 270.  
 Rewdanskite 489. 518.  
 Rhabdophan 12.  
 Rhodanit 231.  
 Rhodium 861.  
 Rhodiumbasen 868.  
 Rhodiumblei 872.  
 Rhodiumchlorid 865.  
 Rhodiumchlorür 865.  
 Rhodiumchlorürchlorid 866.  
 Rhodiumdihydroxyd 864.  
 Rhodiumdioxid 864.  
 Rhodiumeisen 872.  
 Rhodiumgold 861. 873.  
 Rhodiumjodid 866.  
 Rhodiumkupfer 872.  
 Rhodiumlegierungen 872.  
 Rhodiumnitrat 868.  
 Rhodiumnitrit 868.

Rhodiumoxydhydratammoniak 870.  
 Rhodiumoxydul 864.  
 Rhodiumoxyduloxyd 864.  
 Rhodiumoxydulsulfat 867.  
 Rhodiumplatin 873.  
 Rhodiumphosphate 871.  
 Rhodiumsäure 865.  
 Rhodiumsesquicyanid 872.  
 Rhodiumsesquihydroxyd 864.  
 Rhodiumsesquioxid 864.  
 Rhodiumsesquisulfid 866.  
 Rhodiumsilber 872.  
 Rhodiumsulfat 867.  
 Rhodiumsulfhydrat 867.  
 Rhodiumsulfid 867.  
 Rhodiumsulfür 866.  
 Rhodiumzink 872.  
 Rhodiumzinn 872.  
 Rhodochrombromid 561.  
 — basisches 562.  
 Rhodochrombromidplatinbromid 561.  
 Rhodochromchlorid 561.  
 Rhodochromchloridplatinchlorid 561.  
 Rhodochromchlorojodid, basisches 562.  
 Rhodochromhyposulfid 561.  
 — basisches 562.  
 Rhodochromjodid 561.  
 Rhodochromnitrat 562.  
 Rhodochromnitratplatinchlorid 562.  
 Rhodochromsulfat 561.  
 Rhodonit 276.  
 Rhodosochrombromid 563.  
 Rhodosochromchlorid 563.  
 Rhodosochromchloridgoldchlorid 561. 563.  
 Rhodosochromchloridplatinchlorid 563.  
 Rhodosochromchromat 564.  
 Rhodosochromjodid 564.  
 Rhodosochrompersulfid 564.  
 Rhodosochromsulfat 564.  
 Rinmannsgrün 485.  
 Rogersit 2.  
 Roheisen 356.  
 — graues 356.  
 — halbirtes 357.  
 — heissgares 357.  
 — weisses 357.  
 Rohgang 356.  
 Rohschlacke 359.  
 Rohstahleisen 357.  
 Romacement 158.  
 Roscoelit 701.  
 Roseochromverbindungen 557.  
 Roseokobaltverbindungen 431.  
 Roseorhodiumbromid 870.  
 Roseorhodiumchlorid 870.  
 Roseorhodiumhydroxyd 870.  
 Roseorhodiumkarbonat 871.  
 Roseorhodiumkobaltcyanid 871.  
 Roseorhodiumnatriumpyrophosphat 871.  
 Roseorhodiumnitrat 870.  
 Roseorhodiumorthophosphat 871.  
 Roseorhodiumsalze 870.  
 Roseorhodiumsulfat 870.  
 Rost 303. 355.



- Rothbleierz 523.  
 Rothbrüchiges Eisen 360.  
 Rotheisenstein 300.  
 Rothnickelkies 489.  
 Rubidiumalaun 104.  
 Rubidiumaluminium 104.  
 Rubidiumborat 74.  
 Rubidiumplatinchlorid 798.  
 Rubidiumplatinchlorür 792.  
 Rubidiumplatincyannür 837.  
 Rubidiumplatojodonitrit 812.  
 Rubidiumplatonitrit 810.  
 Rubin 78. 88.  
 Rubinglas 152.  
 Rückstände der Blausäurebereitung 373.  
 Ruthenium 848.  
 Rutheniumblei 860.  
 Rutheniumchlorid 854.  
 Rutheniumchlorür 853.  
 Rutheniumchlorürammoniak 856.  
 Rutheniumcyanür 858.  
 Rutheniumcyanwasserstoff 858.  
 Rutheniumdihydroxyd 852.  
 Rutheniumdioxyd 852.  
 Rutheniumiridium 860.  
 Rutheniumkupfer 860.  
 Rutheniumoxychlorid 855.  
 Rutheniumoxydul 851.  
 Rutheniumoxysulfid 855.  
 Rutheniumsesquichlorid 853.  
 Rutheniumsesquihydroxyd 851.  
 Rutheniumsesquijodid 855.  
 Rutheniumsesquioxyd 851.  
 Rutheniumsulfat 855.  
 Rutheniumtetroxyd 852.  
 Rutheniumzink 860.  
 Rutheniumzinn 860.  
 Ruthenodiamminchlorid 856.  
 Ruthenodiamminhydroxyd 857.  
 Ruthenodiamminkarbonat 858.  
 Ruthenodiamminnitrat 857.  
 Ruthenodiamminsulfat 857.  
 Ruthenodiammoniumplatinchlorid 857.  
 Ruthenodiammoniumquecksilberchlorid 857.  
 Ruthenosamminhydroxyd 857.  
 Ruthensäureanhydrid 852.  
 Safflor 391.  
 Salpetersäureaurinitrat 772.  
 Salpetersäureaurinitratkaliumnitrat 772  
 Samarium 49.  
 Samariumborat 51.  
 Samariumbromid 50.  
 Samariumchlorid 50.  
 Samariumfluorid 50.  
 Samariumhydroxyd 50.  
 Samariumjodat 50.  
 Samariumkaliumchromat 51.  
 Samariumkaliumferrocyanür 50.  
 Samariumkarbonat 51.  
 Samariummolybdat 51.  
 Samariumnitrat 51.  
 Samariumoxyd 50.  
 Samariumperjodat 50.  
 Samariumphosphat 51.  
 Samariumplatincyannür 50.  
 Samariumrhodanid 50.  
 Samariumsulfat 50.  
 Samariumsulfid 50.  
 Samariumsuperoxyd 50.  
 Samariumwolframat 51.  
 Samarskit 2.  
 Sanidin 110.  
 Santorinerde 173.  
 Saphir 78. 88.  
 Sassolin 55.  
 Saynit 489.  
 Scandinerde 216.  
 Scandium 216.  
 Scandiumchlorid 217.  
 Scandiumhydroxyd 217.  
 Scandiumnitrat 217.  
 Scandiumoxalat 218.  
 Scandiumoxyd 216.  
 Scandiumselenit 217.  
 Scandiumsulfat 217.  
 Scheelbleispath 632.  
 Scheelit 632.  
 Scheelsäure 636.  
 Scheibenglas 141.  
 Scheidung durch die Quart 753.  
 Schlackenpuddeln 360.  
 Schmelzglas 149.  
 Schmelztiiegel 187.  
 Schmiedeeisen 359.  
 Schwarzes Salz, Rose's 471.  
 Schwefelaluminium 98.  
 Schwefelaluminiumschwefelcalcium 98.  
 Schwefelarseneisenkobalt 486.  
 Schwefelarsenkobalt 478.  
 Schwefelarsennickel 514.  
 Schwefeleisen 320.  
 Schwefelgoldsilber 770.  
 Schwefelindiumschwefelwasserstoff 228.  
 Schwefeliridiumkalium 906.  
 Schwefelkohlenstoffeisensulfid 364.  
 Schwefelkohlenstoffeisensulfür 364.  
 Schwefelkies 324.  
 Schwefelkobalt 407.  
 Schwefelmangan 259.  
 Schwefelnickel-viertel 506.  
 Schwefelruthenium 855.  
 Schwefelwismuthnickel 514.  
 Schwerstein 632.  
 Scott'scher Mörtel 157.  
 Scovillit 12.  
 Segerporzellan 183.  
 Seifenstein 110.  
 Selenitmörtel 157.  
 Selenultramarin 199.  
 Sesquiauxoamin 778.  
 Shakde 782.  
 Siderolith 184.  
 Silber, güldisches 750.  
 Silberalaun 105.  
 Silberaluminiumsulfat 105.

Silberauricyanid 775.  
 Silberaurosulfoeyanid 776.  
 Silberborat 77.  
 Silberchromat 584.  
 Silberchromatammoniak 584.  
 Silberchromojodat 584.  
 Silberdichromat 584.  
 Silberdiuranat 699.  
 Silbereisen 357.  
 Silberferrisulfid 324.  
 Silberindiumsulfid 229.  
 Silberiridiumsesequibromid 905.  
 Silberiridiumsesequichlorid 903.  
 Silberiridiumsesequiodid 906.  
 Silbermanit 284.  
 Silbermetawolframat 672.  
 Silbermolybdat 628.  
 Silberorthovanadat 728.  
 Silberosmanüberosmat 924.  
 Silberosmiumtetrachlorid 922.  
 Silberoxydulkobaltoxyd 485.  
 Silberoxydulmanganoxyd 284.  
 Silberoxyduloxymanganoxyd 284.  
 Silberpalladiumnitrit 886.  
 Silberpalladiumsulfopalladat 385.  
 Silberparawolframat 672.  
 Silberpermanganat 284.  
 Silberpermolybdat 629.  
 Silberphosphormolybdat 615.  
 Silberphosphovanadat 718.  
 Silberplatinchlorid 799.  
 Silberplatinchlorür 793.  
 Silberplatincyannür 840.  
 Silberplatincyannürammoniak 840.  
 Silberplatinoxylchlorid 799.  
 Silberplatinsulfocyanyd 842.  
 Silberplatinsulfocyannür 841.  
 Silberplatojodonitrit 812.  
 Silberplatonitrit 811.  
 — basisches 811.  
 Silberplatosulfid 808.  
 Silberpyrovanadat 728.  
 Silber ruthenat 859.  
 Silberspiegel 142.  
 Silbersulfideisendisulfid 325.  
 Silbersulfochromit 584.  
 Silbersulfomolybdat 628.  
 Silberultramarin 198.  
 Silberwolframat, normales 672.  
 Siliciumeisen 381.  
 Siliciumgold 776.  
 Silicodeciwolframsäure 658.  
 Silicoduodeciwolframsäure 656.  
 Silicomolybdänsäure 618.  
 Sillimanit 109.  
 Sipyrit 2.  
 Skutterudit 477.  
 Smalte 483.  
 Smirgel 88.  
 Sodalith 110. 194.  
 Soffionen 61.  
 Spatheisenstein 363.  
 Spathglas 148.  
 Speer kies 324.

Speise 156.  
 Speiskobalt 477.  
 Spessartin 276.  
 Spinell 88. 113.  
 Spiegeleisen 357.  
 Spiegelglas 141.  
 Stahl 360. 361.  
 Stanniphosphormolybdat 619.  
 Stanniphosphowolframat 659.  
 Stanniwolframat 659.  
 Stassfurtit 62.  
 Staurolith 109.  
 Steine, feuerfeste 186.  
 Steingut 184.  
 — englisches 184.  
 Steinzeug 183.  
 Stickoxydschwefeleisen 344.  
 Stickoxydschwefeleisennatrium 344.  
 Stickstoffchrom 552.  
 Stickstoffeisen 337.  
 Stickstoffeisenkalium 344.  
 Stickstoffniob 748.  
 Stickstoffantal 737.  
 Stickstoffuran 693.  
 Stilbit 110.  
 Stolzit 632.  
 Strahlkies 324.  
 Strass 43. 46.  
 Strontiumaurobromocyanyd 774.  
 Strontiumaurochlorocyanyd 774.  
 Strontiumaurocyanyd 774. 775.  
 Strontiumaurojodocyanyd 774.  
 Strontiumborat 75.  
 Strontiumchlorochromat 579.  
 Strontiumchromat 579.  
 Strontiumdichromat 579.  
 Strontiumdivanadat 726.  
 Strontiumgoldchlorid 765.  
 Strontiumgoldjodid 769.  
 Strontiumkaliumplatincyannür 838.  
 Strontiumkaliumvanadat 726.  
 Strontiummanganat 282.  
 Strontiummanganite 282.  
 Strontiummetawolframat 669.  
 Strontiummolybdat 625.  
 Strontiumnickelcyannür 517.  
 Strontiumparawolframat 669.  
 Strontiumpermanganat 282.  
 Strontiumplatinbromid 802.  
 Strontiumplatinchlorid 798.  
 Strontiumplatinchlorür 792.  
 Strontiumplatincyannür 837.  
 Strontiumplatincyannürbromid 838.  
 Strontiumplatinsulfocyanyd 842.  
 Strontiumplatojodonitrit 812.  
 Strontiumplatonitrit 810.  
 Strontiumruthenat 859.  
 Strontiumtrichromat 578.  
 Strontiumuranat 699.  
 Strontiumvanadat 725.  
 Strontiumwolframat, normales 669.  
 Stücköfen 359.  
 Sulfatoplatinamminsulfat 824.  
 Sulfatoplatinindiamminhydroxyd 826.

- Sulfatoplatindiamminhydroxylochlorid 826.  
 Sulfatoplatindiamminsulfat 826.  
 Sulfomolybdate 611.  
 Sumpferz 303.  
 Superferricyankalium 378.  
 Syepoorit 407.  
 Symplesit 352.  
 Szmikit 263.
- Tafelglas 141.  
 Tantal 731.  
 Tantalaluminium 739.  
 Tantalate 734.  
 Tantalbromid 735.  
 Tantalchlorid 734.  
 Tantalfluorid 735.  
 Tantalit 731.  
 Tantalnitrit 737.  
 Tantalpentoxyd 733.  
 Tantalsäure 734.  
 Tantalsäureanhydrid 733.  
 Tantaltetrasulfid 737.  
 Tantaltetroxid 733.  
 Tapiolith 741.  
 Tellurultramarin 199.  
 Tengerit 2.  
 Tephroit 276.  
 Terbia 47.  
 Terbinerde 47.  
 Terbium 46.  
 Terbiumformiat 47.  
 Terbiumhydroxyd 47.  
 Terbiumnitrat 47.  
 Terbiumoxyd 47.  
 Terbiumsulfat 47.  
 Terrakotta 184.  
 Terralith 184.  
 Tesseralkies 477.  
 Tetraborsäure 63.  
 Tetralithiumvanadat 723.  
 Tetraminchlorokobaltchromat 423.  
 Tetraminchloropurpureokobaltbromid 422.  
 Tetraminchloropurpureokobaltchlorid 421.  
 Tetraminchloropurpureokobaltplatinchlorid 422.  
 Tetraminchloropurpureokobaltquecksilberchlorid 422.  
 Tetraminchloropurpureokobaltsilicofluorid 423.  
 Tetraminchloropurpureokobaltsulfat 423.  
 Tetraminchromrhodanidrhodanammonium 555.  
 Tetraminkarbonatopurpureokobaltbromid 424.  
 Tetraminkarbonatopurpureokobaltchlorid 424.  
 Tetraminkarbonatopurpureokobaltgoldchlorid 424.  
 Tetraminkarbonatopurpureokobaltjodid 424.  
 Tetraminkarbonatopurpureokobaltnitrat 425.  
 Tetraminkarbonatopurpureokobaltplatinchlorid 424.  
 Tetraminkarbonatopurpureokobaltplatinchlorür 424.  
 Tetraminkarbonatopurpureokobaltverbindungen 423.  
 Tetraminkarbonatopurpureokobaltsulfat 424.  
 Tetraminkobaltammoniumbaryumsulfid 427.  
 Tetraminkobaltammoniumsulfid 427.  
 Tetraminkobaltbaryumsulfid 427.  
 Tetraminkobaltchloridsulfid 427.  
 Tetraminkobaltchromate 428.  
 Tetraminkobaltkarbonatodithionat 423.  
 Tetraminkobaltkobaltsulfid 420.  
 Tetraminkobaltluteokobaltsulfid 459.  
 Tetraminkobaltnitrate 427.  
 Tetraminkobaltpurpureokarbonatkarbonat 423.  
 — saures 424.  
 Tetraminkobaltsulfatkobaltsulfid 427.  
 Tetraminkobalttriämmoniumsulfid 427.  
 Tetraminnitratkobaltchlorid 428.  
 Tetraminnitratkobaltjodid 428.  
 Tetraminnitratkobaltsulfat 428.  
 Tetraminpraseokobaltchlorid 419.  
 Tetraminpurpureokobaltverbindungen 421.  
 Tetranatriumvanadat 722.  
 Thorogummit 2.  
 Thulium 43.  
 Tinkal 55.  
 Tiza 55.  
 Topas 78, 109.  
 — orientalischer 88.  
 Töpfergeschirr 184.  
 Töpferthon 176.  
 Torbernit 680.  
 Trägerit 680.  
 Trass 173.  
 Triaminkobaltchlorid 416.  
 Triaminkobaltkarbonat, basisches 418.  
 — neutrales 417.  
 Triaminkobaltnitrat 417.  
 Triaminkobaltnitrit 417.  
 Triaminkobaltsulfat 417.  
 Triaminkobaltsulfid 417.  
 Trilithiumvanadat 723.  
 Trinatriumvanadat 722.  
 Tritomit 12.  
 Triwolframnitret 648.  
 Trockenpuddeln 359.  
 Troilit 320.  
 Tschewkinit 12.  
 Tümpel 355.  
 Tungstein 632.  
 Turgit 302.  
 Turnbullsblau 376.  
 Turnerit 12.  
 Tetraminroseokobaltbromid 426.  
 Tetraminroseokobaltchlorid 426.

- Tetraminroseokobaltkobaltcyanid 427.  
 Tetraminroseokobaltpyrophosphat 426.  
 Tetraminroseokobaltsulfat 426.  
 Tetraminroseokobaltsulfatgoldbromid 426.  
 Tetraminroseokobaltsulfatoxalat 427.  
 Tetraminroseokobaltsulfatplatinchlorid 426.  
 Tetraminroseokobaltverbindungen 425.  
 Tetranatriumvanadat 722.  
 Tetraplatinamminjodid 832.  
 Tetraplatindiammine 832.  
 Tetraplatinsulfostannat 805.  
 Texasit 516.  
 Thalliumplatinchlorid 799.  
 Thalliumplatinchlorür 793.  
 Thalliumplatincyanür 840.  
 Thalliumplatincyanürthalliumkarbonat 840.  
 Thalliumplatojodonitrit 812.  
 Thalliumplatonitrit 810.  
 Thénard's Blau 485.  
 Thermometer, Depression 128.  
 Thomaseisen 361.  
 Thomasschlacke 361.  
 Thon 111.  
 — feuerfester 178.  
 Thonerde 88.  
 Thonerdehydrat 89.  
 — lösliches 90.  
 Thonerdesalze 91.  
 Thonwaaren 175.  
 Thoriumplatinchlorid 798.  
 Thoriumplatinchlorür 792.  
 Thoriumplatincyanür 835.  
 Tyrit 2.  
 Tysonit 12.  
  
 Ueberchromsäure 536.  
 Ueberfangglas 149.  
 Uebermangansäure 251.  
 Uebermangansäureanhydrid 250.  
 Uebermangansäuresalze 252.  
 Ueberosmiumsäure 919.  
 Ueberrutheniumsäureanhydrid 852. 853.  
 Ulexit 55.  
 Ullmannit 489. 514.  
 Ultramarin 193.  
 — gelbes 198.  
 — grünes 195.  
 — rothes 198.  
 — weisses 197.  
 Ultramarinmutter 204.  
 Unterniobchlorid 746.  
 Unterniobsäure 743.  
 Unterschweifelnio 747.  
 Uran 679.  
 Uranate 686.  
 Uranchlorür 687.  
 Urancyanid 697.  
 Urandioxyd 683.  
 Urandisulfid 691.  
 Uran und Eisen 700.  
 Uranferrocyanide 697.  
 Urangelb 682. 698.  
 Uranin 679.  
 Uraninit 679.  
 Uranit 680.  
 Uran und Molybdän 700.  
 Uranmonosulfid 690.  
 Uranoarsenit 696.  
 Uranochalcit 680.  
 Uranochromat 700.  
 Uranocircit 680.  
 Uranodithionate, basische 693.  
 Uranohydroxyduloxyd, schwarzes 684.  
 Uranometaphosphat 694.  
 Uranonit 680.  
 Uranoorthophosphat 694.  
 Uranophan 680.  
 Uranophosphate 694.  
 Uranopyrophosphat 694.  
 Uranosalze 684.  
 Uransphärit 680.  
 Uranospinit 680. 696.  
 Uransulfat 692.  
 — basisches 692.  
 Uransulfid, basisches 691.  
 Uranothallit 680.  
 Uranotil 680.  
 Uranowolframit 700.  
 Uranoxyd 685.  
 — des Handels 682.  
 Uranoxydul 683.  
 Uranoxyduloxyd, olivengrünes 684.  
 — schwarzes des Handels 682.  
 Uranoxydsulfid 691.  
 Uranpecherz 679.  
 Uranpentachlorid 688.  
 Uranrhodanid 697.  
 Uranroth 691.  
 Uransäure 685.  
 Uransesquisulfid 690.  
 Uransubbromür 688.  
 Uransubchlorür 687.  
 Uransulfid 690.  
 Urantetrabromid 689.  
 Urantetrachlorid 687.  
 Urantetrafluorid 689.  
 Urantetroxyd 686.  
 Urantribromid 688.  
 Urantrichlorid 687.  
 Urantrioxyd 685.  
 Uranuranat 684.  
 Uranvitriol 680.  
 Uranyl 685.  
 Uranylammoniumkarbonat 697.  
 Uranylarсениat 696.  
 Uranylbromat 689.  
 Uranylbromid 689.  
 Uranylchlorid 688.  
 Uranylchromate 700.  
 Uranyldiammoniumdichlorid 694.  
 Uranylfluorid 690.  
 Uranylhypophosphit 694.  
 Uranyljodat 689.  
 Uranylkaliumkarbonat 696.

Uranylmetaphosphate 696.  
 Uranylnatriumkarbonat 697.  
 Uraylnitrat 693.  
 Uranylorthophosphate 694.  
 Uranylphosphit 694.  
 Uranylpyrophosphate 695.  
 Uranylpyrosulfat 693.  
 Uranylsalze 686.  
 Uranylsulfarseniate 696.  
 Uranylsulfate 692.  
 Uranylsulfid 691.  
 Uranylsulfid 691.  
 Uranyltetrammoniumchlorid 694.  
 Uranyltriammoniumdichlorid 694.  
 Uranylwolframate 700.

Vanadate 708.  
 Vanadin 701.  
 Vanadinarsensäure 719.  
 Vanadindichlorid 709.  
 Vanadindinitrid 717.  
 Vanadindioxyd, salzsaures 711.  
 und Fluorwasserstoffsäure 714.  
 Vanadindisulfid 715.  
 Vanadinige Säure 705.  
 Vanadinigsäureanhydrid 705.  
 Vanadinit 701.  
 Vanadinjodsäure 712.  
 Vanadinmolybdänsäure 729.  
 Vanadinmononitrid 717.  
 Vanadinoxidibromid 711.  
 Vanadinoxidichlorid 710.  
 Vanadinoxid, vanadinsaures 709.  
 Vanadinoxymonochlorid 710.  
 Vanadinoxyplatinchlorid 800.  
 Vanadinoxyttribromid 711.  
 Vanadinoxyttrichlorid 710.  
 Vanadinpentafluorid 713.  
 Vanadinpentasulfid 716.  
 Vanadinpentoxyd 705.  
 — dreifach-schwefelsaures 717.  
 — mit Tetroxyd 709.  
 — zweifach-schwefelsaures 717.  
 Vanadinphosphorsäure 718.  
 Vanadinsäureanhydrid 705.  
 Vanadinsäuren, komplexe 708.  
 Vanadinsesquifluorid 712.  
 Vanadintetrachlorid 710.  
 Vanadintetroxyd 705.  
 Vanadintribromid 711.  
 Vanadintrichlorid 709.  
 Vanadintrioxyd 704.  
 Vanadintrisulfid 715.  
 Vanadium 701.  
 Vanadiumoxyd 704.  
 Vanadylmonochlorid 710.  
 Variscit 107.  
 Vauquelinit 523.  
 Vitriol, grüner 327.  
 — von Bouxwiller 331.  
 Vivianit 346.  
 Voglit 680.  
 Volborthit 701.

Wallonschmiede 359.  
 Wallstein 355.  
 Walpurgin 680.  
 Wasium 12.  
 Wasserkies 324.  
 Wassermörtel 58.  
 Wasserstoffammoniumvanadindioxy-  
 fluorid 714.  
 Wasserstoffborfluorid 67.  
 Wasserstoffgolddichlorid 763.  
 Wasserstoffgoldjodid 768.  
 Wasserstoffiridiumsesquibromid 904.  
 Wasserstoffiridiumsesquicyanid 912.  
 Wasserstoffosmiumcyanür 925.  
 Wasserstoffpalladiumcyanür 891.  
 Wasserstoffplatinbromid 801.  
 Wasserstoffplatinchlorid 797.  
 Wasserstoffplatinchlorür 791.  
 Wasserstoffplatincyänür 834.  
 Wasserstoffplatinjodid 802.  
 Wasserstoffplatinsulfocyanid 842.  
 Wasserstoffplatinsulfocyanür 841.  
 Wasserstoffplatonitrit 809.  
 Wavellit 78. 107.  
 Wedgwood 183.  
 Weisseisen, abgeschrecktes 357.  
 — vom Rohgang 357.  
 Weisskupfer 519.  
 — Suhler 521.  
 Weissnickelkies 489.  
 Weissstrahlenisen 357.  
 Williamson's Blau 376.  
 Wiesenerz 303.  
 Wiserin 2.  
 Wismuthchromate 569.  
 Wismuthferrocyanide 370.  
 Wismuthgold 780.  
 Wismuthnickel 514.  
 Wismuthnickelkies 514.  
 Wismuthrhodium 872.  
 Wöhlerit 741.  
 Wolfram 632.  
 Wolframaluminium 677.  
 Wolframate 639.  
 Wolframatsodalith 675.  
 Wolframbleierz 632.  
 Wolframborsäure 674.  
 Wolframdibromid 645.  
 Wolframdichlorid 642.  
 Wolframdijodid 645.  
 Wolframdioxybromid 645.  
 Wolframdioxychlorid 644.  
 Wolframdioxyd 635.  
 Wolframdisulfid 646.  
 Wolframeisen 678.  
 Wolframfluoride 646.  
 Wolframgold 781.  
 Wolframhexachlorid 643.  
 Wolframit 632.  
 Wolframkieselsäure 658.  
 Wolframnitretamid 648.  
 Wolframnitretamidoxyd 648.  
 Wolframocker 632.  
 Wolframoxyd, braunes 635.

Wolframoxyde, blaue 635.  
 Wolframoxysulfid 647.  
 Wolframoxytetrabromid 645.  
 Wolframoxytetrachlorid 644.  
 Wolframpentabromid 645.  
 Wolframpentachlorid 643.  
 Wolframsäure 636.  
 — colloide 639.  
 — gelbe 638.  
 — und Kieselsäure 656.  
 — weisse 638.

Wolframsäuren, komplexe 640.  
 Wolframsäuresalze 639.  
 Wolframstahl 678.  
 Wolframsuboxyd 635.  
 Wolframsulfid 647.  
 Wolframsulfür 646.  
 Wolframsulfuret 646.  
 Wolframsuperchlorid 643.  
 Wolframtetrachlorid 642.  
 Wolframtrioxyd 636.  
 Wolframtrisulfid 647.  
 Wolframvanadinsäuren 730.  
 Wolfsöfen 359.  
 Wootz 361.  
 Wulfenit 589.

Xanthochrombromid 560.  
 Xanthochromchlorid 560.  
 Xanthochromchloridplatinchlorid 560.  
 Xanthochromchloridquecksilberchlorid 560.  
 Xanthochromchromat 560.  
 Xanthochromhyposulfid 560.  
 Xanthochromjodid 560.  
 Xanthochromkarbonat 560.  
 Xanthochromnitrat 560.  
 Xanthochromsulfat 560.  
 Xanthokobaltbromnitrat 441.  
 Xanthokobaltchlorid 440.  
 Xanthokobaltchloridgoldchlorid 440.  
 Xanthokobaltchloridplatinchlorid 440.  
 Xanthokobaltchloridquecksilberchlorid 440.  
 Xanthokobaltchloronitrat 440.  
 Xanthokobaltchloronitratgoldchlorid 440.  
 Xanthokobaltchloronitratplatinchlorid 440.  
 Xanthokobaltdiaminkobaltnitrit 441.  
 Xanthokobaltjodid 440.  
 Xanthokobaltnitrat 41. 440.  
 Xanthokobaltnitratchloropurpureochlorid 441.  
 Xanthokobaltnitrit 441.  
 Xanthokobaltoxalat 441.  
 Xanthokobaltsalze 439.  
 Xanthokobaltsulfat 440.  
 Xanthorhodiumhydroxyd 870.  
 Xenotim 2.

Ytterbia 54.  
 Ytterbinderde 54.  
 Ytterbium 53.

Ytterbiumhydroxyd 54.  
 Ytterbiumnitrat 54.  
 Ytterbiumoxyd 54.  
 Ytterbiumsulfat 54.  
 Yttererde 6.  
 Yttria 6.  
 Yttrialith 2.  
 Yttrium 1. 6.  
 Yttriumbromat 8.  
 Yttriumbromid 7.  
 Yttriumchlorat 7.  
 Yttriumchlorid 7.  
 Yttriumdithionat 8.  
 Yttriumfluorid 8.  
 Yttriumhydroxyd 7.  
 Yttriumjodat 8.  
 Yttriumkaliumeisencyanür 10.  
 Yttriumkarbonat 10.  
 Yttriumkobaltcyanür 10.  
 Yttriummetaphosphat 9.  
 Yttriumnitrat 9.  
 Yttriumoxyd 6.  
 Yttriumperchlorat 7.  
 Yttriumperjodat 8.  
 Yttriumphosphat 9.  
 Yttriumplatinchlorid 799.  
 Yttriumplatinchlorür 793.  
 Yttriumplatincyannür 10. 840.  
 Yttriumplatojodonitrit 813.  
 Yttriumplatonitrit 811.  
 Yttriumpyrophosphat 9.  
 Yttriumrhodanid 10.  
 Yttriumsilikat 10.  
 Yttriumsulfat 8.  
 Yttriumsulfid 8.  
 Yttriumsulfit 8.  
 Yttriumsuperoxyd 7.  
 Yttriumwasserstoff 6.  
 Ytrocirit 2.  
 Yttrilmenit 2.  
 Ytrotantalit 2. 731.  
 Yttritanit 2.

Zaffer 391.  
 Zaratit 516.  
 Zeolith 110.  
 Zeunerit 680. 696.  
 Ziegel 185.  
 Ziegelthon 176.  
 Zinkalaun 105.  
 Zinkaluminat 13.  
 Zinkaluminiumfluorid 97.  
 Zinkaluminiumsulfat 105.  
 Zinkammoniumchromat 581.  
 Zinkammoniumosmanüberosmat 924.  
 Zinkammoniumplatinchlorür 793.  
 Zinkauerochlorocyanid 775.  
 Zinkaueroxyd 774.  
 Zinkborat 77.  
 Zinkborfluorid 77.  
 Zinkchlorochromat 581.  
 Zinkchromat 581.  
 Zinkchromit 581.

- Zinkferrisulfat 336.  
Zinkferrit 386.  
Zinkferrosulfat 331.  
- - saures 331.  
Zinkglasuren 189.  
Zinkgoldbromid 768.  
Zinkgoldchlorid 765.  
Zinkmetavanadat 727.  
Zinkmetawolframat 670.  
Zinkmolybdänfluorid 609. 610.  
Zinkmolybdatammoniak 627.  
Zinkmolybdate 627.  
Zinknickelsulfat 509.  
- - saures 509.  
Zinkoxydmolybdändioxyd 627.  
Zinkpalladiumchlorür 882.  
Zinkparawolframat 670.  
Zinkpermanganat 283.  
Zinkplatinchlorid 799.  
Zinkplatinchlorür 792.  
Zinkplatineyanür 839.  
Zinkplatineyanürammoniak 839.  
Zinkplatineyanürbromid 839.  
Zinkplatineyanürenchlorid 839.  
Zinkplatinjodid 803.  
Zinkplatojodonitrit 812.  
Zinkplatonitrit 810.  
Zinkpyrovanadat 727.  
Zinksulfochromit 581.  
Zinkvanadat 727.  
Zinkwolframat 670.  
Zinnferrocyanid 370.  
Zinnferrosulfid 322.  
Zinnober, grüner 485.  
Zinnplatinchlorid 797.  
Zinnsulfochromit 570.  
Zippeit 680.  
Zirkonoxyplatinchlorid 797.  
Zirkonplatinchlorür 791.  
Zuschläge 355.  
- - hydraulische 158.  
Zweifach-Schwefelarsenmangan 273.  
Zweifach-Schwefeleisen 324.  
Zweimalsschmelzerei 359.
-







C151 Dammer, O. Handbuch  
D162 der anorganischen  
1893 Chemie. 29643

V.3	NAME	DATE DUE
DEC 28 1915 JUN 30 1920	Gordon	

